Über die Absorptionsspektren der Nitrate.

Habilitationsschrift,

durch die

mit Zustimmung der hohen philosophischen Fakultät
der Universität Leipzig

zu seiner

am Montag, den 7. März 1910, mittags 12 Uhr

im Auditorium 27 (Albertinum)

zu haltenden Probevorlesung über

Die Bedeutung der Absorptionsspektren für chemische Probleme

einladet

Dr. Konrad Schaefer.

ACAD. LIBR. BERL.

Leipzig
Johann Ambrosius Barth
1910

Die vorliegende Untersuchung wurde im Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig ausgeführt. Ich danke dem Direktor des Instituts, Herrn Geheimrat Prof. Dr. Hantzsch für sein Interesse an dieser Arbeit, sowie für die bereitwillige Überlassung der Hilfsmittel des Laboratoriums.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Inhalt.

Seite

I. Einleitung. — Veränderlichkeit der Absorptionsspektren. — Farbe der Ionen. — Theorie der optischen Unveränderlichkeit gesättigter Komplexe. — Andere Theorien. — Gründe für die Untersuchung des Komplexes NO_3 5

II. Allgemeiner Teil. — Das Gesetz von Beer. — Absorptionsspektren und Dissoziation. — Absorptionsspektren und Komplexbildung. — Absorptionsspektren und Lösungsmittel. — Absorptionsspektren und Temperatur. — Selektive und allgemeine Absorption. — Addition zweier Spektren . . . 7

III. Historischer Teil. — Arbeiten von Stokes, Soret, Hartley, Liveing und Baly 12

IV. Methodischer Teil. — Photographie der Spektren. — Messung der Spektren. — Apparate. — 1. Zur Herstellung sehr geringer Schichtdicken von Lösungen. — 2. Für die Untersuchung der Spektren von Lösungen bei hohen und tiefen Temperaturen. — 3. Für die Untersuchung der Absorptionsspektren von Dämpfen. a) Strömender Dampf. b) Stationärer überhitzter Dampf. c) Dämpfe unter vermindertem Druck. — 4. Messung der Absorptionsspektren von Kristallschliffen bei verschiedenen Schichtdicken. — 5. Apparat zur Messung der gemeinsamen Absorption von zwei Lösungen. — Genauigkeit der Methode. — Prüfung des Beerschen Gesetzes. — Differenzmethoden. — Präparate. — Herstellung der Lösungen 14

V. Experimenteller Teil 27

Anorganische Nitrate; A: Absorptionsspektren von Nitraten mit „farblosem" Kation 27

Kaliumnitrat. — Prüfung des Beerschen Gesetzes. — Einfluß des Dissoziationsgrades. — Einfluß der Temperatur der Lösung. — Einfluß des Lösungsmittels. — Absorptionsspektren von festem Kaliumnitrat . . 27

Natriumnitrat. — Absorptionsspektren unter verschiedenen Bedingungen 30

Ammoniumnitrat 31

Lithiumnitrat 32

Silbernitrat. — Abweichung vom Beerschen Gesetz. — Bestimmung der allgemeinen Absorption des Silbers in Silbersalzen mit Differenzmethoden 33

Thallonitrat. — Abweichung vom Beerschen Gesetz. Absorption des Thalliums 34

Bariumnitrat, Strontiumnitrat, Calciumnitrat. — Absorptionsspektren in wässerigen Lösungen. — Absorptionsspektrum von wasserfreiem Calciumnitrat in absolutem Alkohol 36

Bleinitrat 39
B: Absorptionsspektren von Nitraten mit farbigem Kation 40
Kupfernitrat. — Ungültigkeit des Beerschen Gesetzes. — Einfluß der Temperatur. — Differenzmethoden 40
Nickelnitrat. — Prüfung des Beerschen Gesetzes. — Einfluß der Temperatur. — Einfluß des Lösungsmittels 43
Kobaltonitrat. — Ungültigkeit des Beerschen Gesetzes. — Einfluß der Temperatur 47
Manganonitrat. — Beers Gesetz. — Differenzmethoden 48
Organische Nitrate 49
Methylnitrat in verschiedenen Lösungsmitteln 49
Äthylnitrat. — Einfluß des Lösungsmittels. — Absorptionsspektren von reinem Äthylnitrat. — Absorptionsspektren des Dampfes. Gesättigter Dampf. Überhitzter Dampf. Dampf unter vermindertem Druck . . 49
Amylnitrat rein und in verschiedenen Lösungsmitteln 51
Allylnitrat 52
VI. Zusammenfassung der Resultate 52

I. Einleitung.

Während man früher annahm, daß die Absorptionsspektren eine unveränderliche Eigenschaft der Stoffe seien, zeigten bald Messungen mit verfeinerten Hilfsmitteln, daß das Absorptionsspektrum eines Stoffes oft veränderlich ist, je nach den Umständen, unter denen die Untersuchung vorgenommen wird. In vielen Fällen änderten sich die Spektren bei der Auflösung, bei Änderungen der Konzentration, des Lösungsmittels, der Temperatur, in anderen Fällen wurde eine auffällige Beständigkeit beobachtet.

Trotzdem ein außerordentlich umfangreiches Beobachtungsmaterial vorliegt, ist es nur in wenigen Fällen gelungen, die Gesetzmäßigkeiten aufzuweisen, welche die Abhängigkeit der Absorptionsspektren von bestimmten physikalisch-chemischen Zuständen und Eigenschaften beherrschen.

An erster Stelle sind hier die Untersuchungen Ostwalds:[1]) „Über die Farbe der Ionen" zu nennen; die zahlreichen Messungen bewiesen, daß alle Salze mit gemeinsamen farbigem Ion bei genügender Verdünnung identische Absorptionsspektren geben, wie auch das andere Ion beschaffen ist, vorausgesetzt natürlich, daß es farblos ist.

Die Richtigkeit dieses Satzes ist vielfach bestritten worden,[2]) doch scheinen alle experimentellen Tatsachen, welche zur Widerlegung der Ostwaldschen Ansichten angeführt werden, der überzeugenden Beweiskraft zu entbehren.[3])

Die Untersuchungen Ostwalds waren lediglich in der Absicht unternommen worden, die Dissoziationstheorie von Arrhenius zu stützen; hierbei konnten die chemischen Eigenschaften der farbigen Ionen unberücksichtigt bleiben.

Ungeklärt blieb auch die Tatsache, daß manche Salze bei der Verdünnung ihre Farbe ändern, andere nicht.

Hier zeigte Hantzsch,[4]) daß diejenigen farbigen Komplexe, welche im Sinne der Wernerschen Theorie[5]) koordinativ gesättigt sind, eine bedeutende Beständigkeit der Absorptionsspektren zeigen, gleichgültig, ob der farbige Komplex als Teil des undissoziierten Moleküls oder als Ion vorliegt. Den Versuchen, die Änderung der Farbe auf physikalische Ursachen zurückzuführen, stellte Hantzsch eine chemische Theorie der Körperfarbe gegenüber. Hiernach sind alle Änderungen der Farbe in letzter Instanz chemischen Ursprungs; ja es läßt sich umgekehrt aus der Beständigkeit oder der Veränderlichkeit der Absorptionsspektren eines farbigen Komplexes ein Schluß auf seinen Sättigungsgrad ziehen.

Zahlreiche andere Hypothesen, welche sich auf vorliegende Fragen beziehen, können hier übergangen werden; es möge der Hinweis auf die umfassende Zusammenstellung in Kaysers Handbuch genügen.

Bei allen Erklärungsversuchen lassen sich zwei Richtungen deutlich unterscheiden; einmal wird eine Beziehung zu physikalischen Ursachen behauptet, in andern Fällen werden chemische Einflüsse angenommen.

Für diese Unklarheit ist wohl in erster Linie der Umstand verantwortlich zu machen, daß es meist schwierig, wenn nicht unmöglich ist, in einem so komplizierten System, wie es eine Lösung darstellt, physikalische und chemische Ursachen scharf zu trennen; jede Änderung einer Eigenschaft beeinflußt gleichzeitig verschiedene andere Eigenschaften.

Den meisten Erfolg dürften systematische Untersuchungen solcher farbigen Komplexe zeigen, welche bei einfachstem Bau eine möglichst große chemische Beständigkeit besitzen.

Unter diesen Stoffen werden wieder jene den Vorzug verdienen, welche selektiv absorbieren; endlich ist es erwünscht, daß diese selektive Absorption im kurzwelligen Bereich des Spektrums stattfindet, weil es nach den Untersuchungen von Hartley, Baly u. a. den Anschein hat, als ob chemische Vorgänge und Zustände im Ultraviolett am reinsten und empfindlichsten registriert würden.

Aus diesen Gründen schien mir eine erneute Untersuchung des Komplexes NO_3 angezeigt. Die anorganischen Nitrate besitzen wegen der bedeutenden Elektroaffinität des NO_3-Ions ein sehr normales Verhalten. Saure und basische Nitrate sind selten; die Neigung

zur Komplexbildung ist besonders gering. Dann sind die meisten Nitrate leicht löslich, was für die Untersuchung weiter Konzentrationsbereiche wünschenswert ist. Ferner krystallisieren verschiedene Nitrate ohne Krystallwasser in gut ausgebildeten Krystallen, wodurch auch ihre optische Untersuchung in festem Zustande ermöglicht wird.

Endlich liegen schon Untersuchungen über Nitrate, besonders von Hartley vor; ihre Ergebnisse werden von Hartley, Baly, Kayser u. a. als ein schwerwiegender Beweis gegen die Gültigkeit der Dissoziationstheorie angeführt und rechtfertigen daher eine erneute Prüfung der einschlägigen Verhältnisse.

II. Allgemeiner Teil.

Bevor die Absorptionserscheinungen bei den Nitraten dargestellt werden, möge eine kurze allgemeine Erörterung der Beziehungen zwischen den Absorptionsspektren und den physikalisch-chemischen Zuständen bei den Lösungen von Salzen vorausgehen.

Das Gesetz von Beer.

Die Abhängigkeit der Absorptionsspektren eines Stoffes von der Konzentration seiner Lösung ist oft Gegenstand von Untersuchungen gewesen. Da die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes auf die Voraussetzung gegründet ist, daß bei Änderungen der Konzentration der absorbierende Komplex unverändert bleibt, so werden vergleichende Untersuchungen der optischen Eigenschaften und der physikalisch-chemischen Zustände der Lösungen einerseits einen tieferen Einblick in die Natur des farbigen Komplexes erwarten lassen, andererseits können die Absorptionserscheinungen die Grundlage einer Kritik der gegenwärtigen Theorien der Lösungen bilden.

Die Abweichungen vom Beerschen Gesetz können durch zahlreiche Umstände bedingt sein.

Wenn der farbige Komplex als Ion ein anderes Absorptionsspektrum hat, als im undissoziierten Molekül, so muß jede Änderung des Dissoziationsgleichgewichtes eine Veränderung der Absorptionsspektren und damit eine Ungültigkeit des Beerschen Gesetzes bewirken.

Die Komplexbildung ist in vielen Fällen als Ursache optischer Verschiedenheiten erkannt worden; daher wird jede Änderung des Grades der Komplexbildung Abweichungen vom Beerschen Gesetz zur Folge haben können, mögen hierbei Molekülaggregate, komplexe

Ionen oder Komplexe mit dem Lösungsmittel (Hydrate, Alkoholate usw.) in Frage kommen.

Auch hydrolytische Spaltungen sowie die Bildung kolloidaler Lösungen werden zu berücksichtigen sein.

Besondere Bedeutung kann die Prüfung des Beerschen Gesetzes dann haben, wenn in der Lösung zwei tautomere Formen vorhanden sind. Meist wird eine Änderung der Konzentration eine Verschiebung des Gleichgewichts bedingen. Wenn die beiden tautomeren Formen optisch verschieden sind, so läßt sich auch die Änderung des Gleichgewichts optisch verfolgen.

Eine andere Deutung müssen diese Abweichungen vom Beerschen Gesetz dann finden, wenn man mit Baly und Desch[6]) annimmt, daß bei tautomer reagierenden Stoffen nicht zwei farbige Formen anzunehmen sind, sondern daß vielmehr in jedem Molekül, welches tautomer reagieren kann, ein Schwingungszustand vorhanden ist, welcher dasselbe Molekül abwechselnd beide tautomeren Zustände annehmen läßt. Dieser Schwingungszustand (Umwandlungsvorgang, Valenzwechsel) soll das Moment sein, welches auch die selektive Absorption verursacht.

Jene Umwandlungsgeschwindigkeit wird in vielen Fällen durch Säuren abgeschwächt und durch Basen erhöht, und entsprechend wird die Absorption geringer oder stärker. Bei einer Veränderung der Konzentration wird der Einfluß der Säuren, bzw. Basen auf den Schwingungszustand verändert, wodurch die Ungültigkeit des Beerschen Gesetzes zu erklären ist.

Beziehungen zwischen Absorptionsspektren und Dissoziation.

In dem Dissoziationsschema eines binären Salzes

$$\overset{*}{A}B \rightleftharpoons \overset{*}{A'} + B'$$

möge A einen Komplex mit bestimmter Absorption bedeuten, während B vorläufig als durchlässig angenommen werden soll.

Der Schwingungszustand in A, auf welchen die Absorption zurückzuführen ist, kann bei dem undissoziierten Molekül AB durch B beeinflußt werden oder nicht. Im ersten Falle wird das undissoziierte Molekül AB eine andere Farbe haben als das Ion A, während im zweiten Falle eine Verschiebung des Dissoziationsgleichgewichts keine Änderung der Absorptionsspektren bewirkt.

Es dürfte vorläufig nicht möglich sein, vorauszusehen, unter welchen Umständen eine Beeinflussung von *A* durch *B* erfolgt, so lange wir keinen Einblick in den Schwingungsmechanismus selbst besitzen. Wahrscheinlich ist die räumliche Lage des Schwingungszentrums in *A* von Bedeutung; ferner wird auch die Beeinflußbarkeit der Schwingungen je nach ihrer Intensität verschieden sein, und endlich scheint auch die Atomaffinität zwischen *A* und *B* sowie die Art der Bindung wichtig zu sein.

Es ist daher selten möglich, die Absorptionserscheinungen als Beweismittel für oder gegen die Gültigkeit der Dissoziationstheorie heranzuziehen. Die Unveränderlichkeit der Absorptionsspektren bei der Verdünnung beweist nichts gegen die Dissoziationstheorie, und die Veränderlichkeit des Spektrums kann oft auf andere Vorgänge bei der Verdünnung zurückgeführt werden. Nur in den vermutlich seltenen Fällen, wenn das Absorptionsspektrum des Ions beträchtlich von dem des undissoziierten Moleküls verschieden ist und keine Komplikation durch Hydratation, Komplexbildung, Hydrolyse usw. vorliegt, könnte eine Parallelität zwischen Verschiebung des Dissoziationsgrades und Veränderung des Spektrums erwartet werden. Vorläufig läßt sich nur feststellen, daß alle Absorptionserscheinungen so erklärt werden können,[7]) daß sie mit der Dissoziationstheorie im Einklange stehen.

Beziehungen zwischen Absorptionsspektren und Komplexbildung.

Zu den Ursachen, welche die Absorption eines Stoffes bei der Auflösung und Verdünnung bedeutend verändern können, gehören jedenfalls die Affinitätskräfte zwischen dem gelösten Stoffe und dem Lösungsmittel.[8]) Derartige Affinitätskräfte müssen wohl bei jedem Lösungsvorgang angenommen werden, doch wird ihre Größe je nach dem Sättigungsgrade des gelösten Stoffes wie auch des Lösungsmittels bedeutend verschieden sein. In manchen Fällen führen die Restaffinitäten zur Bildung von Hydraten, Alkoholaten usw.; stets wird man aber annehmen müssen, daß sich zwischen den Molekülen des gelösten Stoffes und des Lösungsmittels Kraftfelder ausbilden, deren Stärke den Schwingungszustand im farbigen Komplex beeinflussen kann.

Bei dieser Auffassung ist die Annahme naheliegend, daß bei der Lösung gesättigter Komplexe die Affinitätskräfte verhältnismäßig

am schwächsten sind, und die von Hantzsch entwickelte Theorie der optischen Konstanz koordinativ gesättigter Komplexe konnte in zahlreichen Fällen bestätigt werden. Allerdings ist zu vermuten, daß auch bei den gesättigten Komplexen die Affinitätskräfte zwischen ihnen und dem Lösungsmittel nicht ganz wirkungslos bleiben, doch sind diese Effekte von viel geringerer Größenordnung.

Der Schluß von der optischen Konstanz eines Stoffes auf seinen Sättigungsgrad scheint in vielen Fällen berechtigt, aber nicht immer zwingend zu sein.[9]) Hier kommt noch die Beeinflußbarkeit jenes Schwingungszustandes, der die Absorption hervorruft, in Betracht.

Die Autokomplexbildung in Lösungen dürfte nach ähnlichen Gesichtspunkten zu bewerten sein, wie die Komplexbildung mit dem Lösungsmittel. Auch hier werden die gesättigten Komplexe optisch das normalste Verhalten zeigen.

Beziehungen zwischen Absorptionsspektren und Lösungsmitteln.

Die Ausführungen über den Einfluß der Komplexbildung in Lösungen gelten im erweiterten Sinne auch für verschiedene Lösungsmittel. Je nach der Natur des Lösungsmittels sind die Affinitätskräfte zwischen gelöstem Stoff und Lösungsmittel verschieden, wodurch auch Verschiedenheiten in der Stärke des Kraftfeldes, in welchem die Schwingungen stattfinden, gegeben sind. Hier liegt es ebenfalls schon im Begriff des gesättigten Komplexes begründet, daß er nur durch geringe Affinitätskräfte mit den Molekülen des Lösungsmittels verbunden ist, womit sein normales Verhalten erklärt scheint.

Ein Einfluß der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels ist zwar mit Sicherheit anzunehmen, scheint aber meist gering zu sein. Wenigstens zeigen viele gesättigte Komplexe dieselben Absorptionserscheinungen in verschiedenen Lösungsmitteln; wohl in allen Fällen, in denen ein größerer Einfluß des Dielektrikums angegeben wird, kann man auch chemische Momente als möglich, wenn nicht wahrscheinlich, betrachten.

Beziehungen zwischen Absorptionsspektren und Temperatur.

Eine Entscheidung, wie der Einfluß der Temperatur auf die Absorption von Lösungen zu deuten ist, bietet besondere Schwierig-

keiten. Fast immer ist mit einer Änderung der Temperatur eine Verschiebung des chemischen Gleichgewichts in der Lösung verbunden und es ist fraglich, welcher Einfluß diesen sekundären Erscheinungen zuzumessen ist. Wenn eine Temperaturverschiebung keine chemische Änderung des farbigen Komplexes hervorruft, scheint das Spektrum ziemlich beständig zu bleiben. Trotzdem sind oft auch bei gesättigten Komplexen kleine Verschiebungen oder Verbreiterungen der Banden wahrzunehmen, so daß die Vermutung naheliegt, daß diese Abweichungen in einer Änderung der Eigenschaften des Lösungsmittels zu suchen sind.

Eine prinzipielle Verschiedenheit, auf die schon Hartley[10]) hingewiesen hat und die ich bei meinen Messungen bestätigen konnte, besteht scheinbar für die selektive und die allgemeine Absorption bei Änderungen der Temperatur. Die allgemeine Absorption nimmt fast immer mit steigender Temperatur zu, während eine solche Regelmäßigkeit für die selektive Absorption nicht besteht. So ändert sich zum Beispiel bei einigen Nitraten die selektive Absorption nicht meßbar bei großen Temperaturintervallen, während die allgemeine Absorption mit steigender Temperatur beträchtlich wächst. Dies legt die Vermutung nahe, daß selektive und allgemeine Absorption auf verschiedenartige Erscheinungen zurückzuführen sind.

Die Absorptionsspektren in Lösungen von Salzen mit farbigem Anion und farbigem Kation.

Bisher wurde die Annahme gemacht, daß der Komplex *B* des Salzes *AB* keine Absorption ausübt. Dieser Fall ist besonders für den kurzwelligen Teil des Spektrums seltener realisierbar, als meist angenommen wurde. Im Verlaufe meiner Untersuchungen zeigte sich, daß auch alle „farblosen" Kationen im Ultraviolett absorbieren, und zwar oft in einem solchen Betrage, daß die Erkennung der Absorption, welche nur der NO_3-Gruppe zukommt, wesentlich erschwert wurde.

Wenn in einer Lösung zwei farbige Komplexe vorhanden sind, so ist anzunehmen, daß die beiden Absorptionsspektren sich addieren. Eine gegenseitige Beeinflussung der Schwingungen scheint nicht stattzufinden, vorausgesetzt, daß die beiden Schwingungszentren nicht in demselben Molekül vorhanden sind, und daß die farbigen Komplexe nicht miteinander reagieren.

Die gegenteilige Ansicht (der sogenannte Melde-Effekt[11]) ist unbewiesen geblieben.[12]) Die Verschiebung der Absorptionsstreifen,

die Melde fand, wurde zum Teil durch Schuster[13]) aufgeklärt, welcher bewies, daß bei einer Addition zweier Spektren eine scheinbare Verschiebung der Absorptionsmaxima eintreten kann; in anderen Fällen ist eine Reaktion zwischen beiden farbigen Stoffen anzunehmen.[14]) Unter der Annahme, daß bei verdünnten Lösungen eine Addition der Absorptionskurven zulässig ist, ermöglichen Differenzmethoden[15]) in vielen Fällen die Bestimmung der Absorptionskurven für die einzelnen farbigen Komplexe. Auch die verwickelten Absorptionsverhältnisse bei konzentrierten Lösungen können oft durch Differenzmethoden geklärt werden.

III. Historischer Teil.

Die ersten Untersuchungen über die Absorption der Nitrate stammen wohl von Stokes;[16]) ausführlichere Angaben machte Soret;[17]) er behauptet, daß alle anorganischen Nitrate gleiche selektive Absorption hätten, während die Salpetersäureester nur allgemein absorbierten.

Nachdem Hartley die Methodik der Ultraviolettspektroskopie ganz bedeutend vervollkommnet hatte,[18]) wiederholte er die Untersuchungen von Soret mit dem Ergebnis,[19]) daß die Absorptionsverhältnisse bei den meisten Nitraten zwar ähnlich, aber nicht gleich seien. Er fand eine Verschiebung der sogenannten molekularen Schwingungskurven mit wachsendem Atomgewicht des Metalls; auch die Höhe der Absorptionsbänder war verschieden. Eine spätere Arbeit[20]) über die Absorption der Salpetersäure bei verschiedener Konzentration ergab die Ungültigkeit des Beerschen Gesetzes.

Auf die Verschiedenheit der Nitratkurven gründet Hartley weitgehende Spekulationen über den Zustand der Salze in wässerigen Lösungen. Er glaubt einen Beweis gegen die Gültigkeit der Dissoziationstheorie gefunden zu haben und faßt seine Ansichten[21]) in einem Satze zusammen, dessen wörtliche Übersetzung lautet:

> „Der letzte Schluß, welcher aus dieser Arbeit zu ziehen ist, besteht darin, daß die Vorgänge bei der Auflösung eines Salzes und der Verdünnung seiner Lösung keine Trennung der Verbindung in Ionen bewirken, sondern nur eine „Dissoziation“ von solcher Beschaffenheit, daß das Molekül scheinbar aus zwei Teilen besteht, während die Bewegungen des einen Teiles von denen

des anderen beeinflußt werden, so daß tatsächlich das Salz nicht vollkommen in Ionen aufgelöst ist, sondern sich in einem Zustand molekularer Spannung befindet. Die Zuführung äußerer Energie, wie Licht oder Elektrizität, kann jedoch leicht eine Trennung bewirken, so wie sie durch Elektrolyse oder durch statische Elektrizität und in einigen Fällen durch einen photographischen Vorgang bewirkt wird."

Liveing[22]) untersuchte die Absorption der Nitrate von Didym und Erbium und fand bei steigender Temperatur eine Verschiebung der allgemeinen Absorption nach Rot, während eine Verschiebung der Absorptionsbänder nicht einzutreten schien.

Als diese Arbeit schon größtenteils abgeschlossen war, erschien eine Abhandlung von E. C. C. Baly mit K. A. Burke und E. G. Marsden.[23])

In der Einleitung erklärt Baly sein Einverständnis mit der Ansicht Hartleys, daß auch bei dissoziierten Lösungen eine enge Beziehung zwischen den Ionen bestehen müsse, so daß die Ionen nicht als unabhängige Wesenheiten angesehen werden könnten; ebenfalls nimmt Baly an, daß die selektive Absorption nur dem NO_3-Ion zukommt.

Dann untersucht Baly die Absorption von $LiNO_3$, NH_4NO_3, $AgNO_3$ in Alkohol-Wassergemischen und findet, daß die sogenannte „Persistence" des Bandes (d. h. die Projektion des Abstandes der beiden Umkehrpunkte der Schwingungskurven auf die Ordinate) bei allen Nitraten in etwa 97 % Alkohol ein Minimum besitzt. Lithiumnitrat zeigt ein zweites Minimum in etwa 50 % Alkohol.

Zum Vergleich werden die molekularen Leitfähigkeiten untersucht, doch ergibt sich keine Beziehung zu den Änderungen der Persistence. Hingegen zeigen die Grenzleitfähigkeiten[24]) ebenfalls Minima bei Lösungen in 97 % Alkohol; $LiNO_3$ gibt noch ein zweites Minimum in etwa 40 % Alkohol.

Diese Erscheinungen werden durch die Annahme einer Hydratation der NO_3-Gruppe gedeutet. Von $LiNO_3$ sollen zwei Hydrate existenzfähig sein, das eine in 97 %, das andere in ca. 45 % Alkohol.

Ferner werden Versuche zur Herstellung von wasserfreier HNO_3 in absolutem Alkohol beschrieben (durch Umsetzung alkoholischer Silbernitratlösungen und alkoholischer Salzsäurelösungen). Auch hier wird eine Zusammenhang zwischen Persistence und Grenzleitfähigkeit ermittelt. Eine Beziehung zur Viskosität der Alkohol-Wassergemische soll nicht vorliegen, trotzdem Messungen angeführt werden,

nach denen auch Salzsäure in 97 % Alkohol jenes Minimum der Grenzleitfahigkeit gibt. Endlich wird die Beobachtung mitgeteilt, daß die Persistence des Bandes bei alkoholischer Silbernitratlösung schon durch Einwirkung von kohlendioxydhaltiger Luft abnimmt; dies soll durch die Bildung loser additiver Verbindungen zwischen dem NO_3-Ion und der CO_2 verursacht werden. Bei diesen Deutungen geht Baly von der Ansicht aus, daß die NO_3-Gruppe „natürlich" beträchtliche Restaffinitäten besitzt.

IV. Methodischer Teil.

Da die NO_3-Absorption völlig im Bereich des Ultraviolett liegt, mußten die Absorptionsspekten photographiert werden. Der große Steinheilsche Quarzspektrograph, der zu diesen Untersuchungen benutzt wurde, entwarf Spektren von 11 cm Länge. Als Lichtquelle diente der Lichtbogen zwischen zwei Elektroden aus weichem Eisen; die Stromstärke betrug etwa 5 Ampères bei 40 Volt.

Schwankungen der Lichtstärke hatten nur sehr geringen Einfluß auf die Lage der Absorptionsgrenzen; so waren Unterschiede bei 10 und bei 25 Sekunden Expositionszeit nicht festzustellen. Meist war die Belichtungszeit 15 Sekunden; wenn die Lichtquelle wegen der Größe der Apparate weiter entfernt werden mußte, so wurde natürlich die Belichtungszeit in entsprechendem Verhältnis verlängert.

Vor Beginn der Arbeit prüfte ich mehrere Plattensorten auf ihre Brauchbarkeit für die besonderen Zwecke der Untersuchung. Es war wünschenswert, daß die Platten eine hohe Empfindlichkeit besaßen, die sich auch bei verschiedenen Emulsionen wenig änderte. Ferner mußten die Platten kontrastreiche, klare Bilder geben, um eine möglichst scharfe Bestimmung der Absorptionsgrenzen zu erleichtern. Da auch Absorptionsbanden im grünen und gelben Spektralbereich bestimmt werden sollten, mußten die Platten orthochromatisch sein, ohne störende Sensibilisierungsbänder zu zeigen. Am besten genügten diesen Anforderungen die Colorplatten von Westendorp & Wehner, Köln.

Die sogenannten Spektralplatten von Wratten & Wainright, St. Croydon, England, sind unentbehrlich, wenn der rotgelbe und rote Teil des Spektrums abgebildet werden soll. Für den übrigen Spektralbereich bieten diese Platten keinen Vorteil; vielmehr macht sich ihre wechselnde Empfindlichkeit, ihre geringe Haltbarkeit und Neigung zum Schleiern sehr störend bemerkbar.

Da die Entwicklung der Colorplatten Sorgfalt erfordert, wenn gut vergleichbare Resultate erzielt werden sollen, so möge noch erwähnt werden, daß die Absorptionsgrenzen besonders klar und scharf waren bei Entwicklung mit Orthol (Hauff). Achtet man darauf, daß der Entwickler stets gleiche Temperatur hat (20°), so erhält man bei gleicher Entwicklungszeit (4 Minuten) bemerkenswert gut reproduzierbare Messungen. Wenig geeignet sind sogenannte Rapidentwickler (Metol, Eikonogen, Rodinal).

Die Bestimmung der Absorptionsgrenzen wurde mit Hilfe einer sogenannten Standartplatte vorgenommen, auf der die Schwingungszahlen der meisten Eisenlinien eingezeichnet waren.

Diese Art der Ablesung ist für viele optisch-chemischen Untersuchungen genügend genau und sehr bequem.

Da es sehr mühsam ist, direkt auf die Platte die Zahlen neben die einzelnen Linien zu schreiben, wählte ich eine andere Methode zur Herstellung der Standartplatte.

Auf eine verschiebbare Platte photographierte ich untereinander die Emissionsspektren von He, H, Cd, Cu, dann das Spektrum des Fe-Bogens, hierauf wieder obige Spektren. Von dieser Platte fertigte ich eine Vergrößerung auf glattem Bromsilberpapier an, so daß die Spektren eine Länge von etwa 1 m hatten. Bei diesen vergrößerten Spektren ist die Orientierung sehr erleichtert.

Dann ermittelte ich die Schwingungszahlen für die bekannten Linien des He, H, Cd usw. Mit Hilfe dieser Daten erfolgte die Bestimmung einer Anzahl von Eisenlinien, und dann bot es keine Schwierigkeit mehr, an der Hand des Spektrenatlas von Eder und Valenta die zwischenliegenden Eisenlinien zu identifizieren.

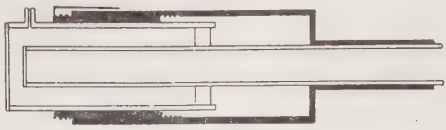
Auf der Vergrößerung wurden die Schwingungszahlen in zwei Kolumnen eingezeichnet und nun wieder eine Verkleinerung der Bilder genau auf den ursprünglichen Maßstab angefertigt. Diese Platte diente als Normale bei allen Messungen.

Bei sorgfältiger Ausführung der Reproduktionen (Verwendung von Chlorbromsilberplatten) gelingt es, die Standartplatte in derselben Schärfe zu erhalten, wie sie die Originalaufnahme besitzt. Es ist selbstverständlich, daß für die Vergrößerung und Verkleinerung verzeichnungsfreie Objektive (Anastigmate) benutzt werden müssen.

Zur Herstellung von veränderlichen Schichtdicken zwischen 100 und 4 mm dienten Absorptionsgefäße nach Baly.[25])

Für geringe Schichtdicken konstruierte ich ein Gefäß, bei welchem der Abstand der Quarzplatten durch eine Mikrometer-

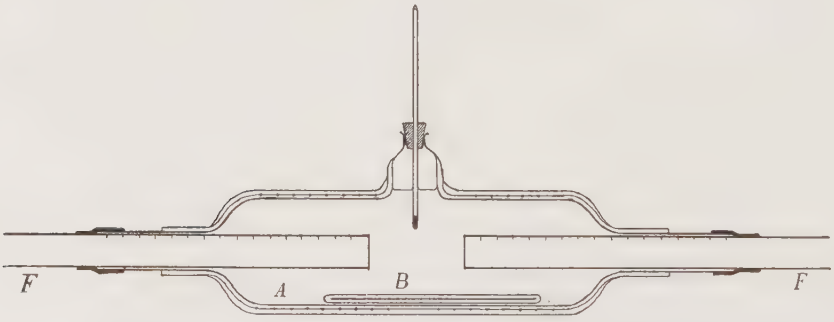
schraube verändert wird (Figur 1). Eine Trommelteilung gestattet die genaue Ablesung der Schichtdicken, welche von 10 mm bis zu 0,01 mm hergestellt werden können, bei einem Fehler kleiner als 0,005 mm. Die Ausführung dieser Absorptionsgefäße erfolgte durch die Zeißwerke in Jena.



Figur 1.

Die Messung von Absorptionsspektren bei höheren Temperaturen machte ebenfalls die Konstruktion besonderer Absorptionsgefäße erforderlich. Es mußte möglich sein, schnell die erforderliche Temperatur der Lösung zu erzielen, ferner, die Temperatur während der Messung konstant zu erhalten, und endlich, analog den übrigen Messungen, verschiedene Schichtdicken herzustellen. Einige vorläufige Versuche führten zur Konstruktion des in Figur 2 abgebildeten Apparates.

Ein zylindrisches Gefäß *A* von etwa 4 cm Weite und 20 cm



Figur 2.

Länge war an den Enden mit Röhren von 2 cm Weite und 10 cm Länge versehen.

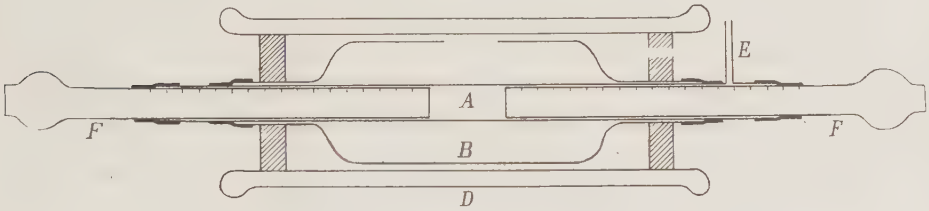
Zwei starkwandige Röhren *FF*, die an einem Ende mit aufgekitteten Quarzplatten verschlossen waren, konnten in jene Führungsröhren eingeschoben werden, während Gummiringe eine völlige Abdichtung bewirkten. Die verschiebbaren Röhren besaßen eine Millimeterteilung, welche gestattete, die Schichtdicken genau zu messen.

Das Absorptionsgefäß konnte elektrisch geheizt werden. Zu-

nächst wurde eine Umkleidung mit dünner Asbestpappe hergestellt und hierüber Nickelindraht gewickelt; eine weitere Schicht von starker Asbestpappe bildete einen ausreichenden Wärmeschutz. Die Abmessungen des Nickelindrahtes waren so gewählt, daß die eingefüllte Lösung in etwa 2 Minuten auf 80° erwärmt werden konnte; dann wurde ein abgeglichener Widerstand eingeschaltet, so daß die Temperatur während den Messungen konstant blieb.

Erforderlich war zur Vermeidung von Schlierenbildung eine gute Durchrührung. Auf dem Boden des Zylinders lag eine Glasröhre, in welcher ein starker Eisendraht eingeschmolzen war. Seitlich außerhalb des Gefäßes befand sich ein Elektromagnet, der durch eine Vorrichtung, ähnlich wie bei den Beckmannschen kryoskopischen Apparaten, den Rührer rythmisch bewegte. Zur Vermeidung von Reflexen wurden die eingeschobenen Glasröhren innen geschwärzt.

Während die Untersuchungen bei höheren Temperaturen die Verwendung von größeren Flüssigkeitsmengen wünschenswert machen, ist es umgekehrt ratsam, die Absorptionsgefäße für tiefe Temperaturen so einzurichten, daß kleine Flüssigkeitsmengen genügen, damit der Temperaturausgleich schnell erreicht wird (Figur 3).



Figur 3.

Das Rohr *A* (Weite 2 cm) diente zur Aufnahme der Lösung, von beiden Seiten konnten Rohre *FF* mit aufgekitteten Quarzplatten eingeschoben werden. Das Rohr *A* war von einem 5 cm weiten Glasmantel *B* umgeben, der oben eine Öffnung zur Einfüllung der Kältemischung hatte. Um eine Erwärmung von außen zu verhindern, wurde das Ganze in einen passenden Dewar-Mantel *D* geschoben.

Damit die Quarzplatten nicht beschlagen, ist es nötig, auch Spuren von Feuchtigkeit aus den Röhren *FF* zu entfernen. Deshalb waren diese Röhren mit Erweiterungen zur Aufnahme kleiner Stücke Natriummetall versehen und auch außen durch aufgekittete dünne Quarzplatten verschlossen. Zur Schwärzung der Röhren *FF*

eignet sich am besten schwarzer Mattlack; Papier ist wegen seiner hygroskopischen Eigenschaften ungeeignet.

Die Abkühlung erfolgte mit Kohlensäure-Äthermischung. Zuerst wurde der Mantel *B* mit fester Kohlensäure gefüllt, dann hierüber abgekühlter Äther gegossen; dies ist ratsamer als die Füllung mit Kohlensäure-Ätherbrei, wobei der Mantel *B* leicht springt.

Aus der Verschiebung des Meniskus in dem Ansatzrohr *E* ließ sich erkennen, daß der Ausgleich der Temperatur nach 10 Minuten erreicht war; dann blieb die Temperatur während einer Stunde konstant, so daß die Messungen bequem vorgenommen werden konnten.

Die Absorptionsmessungen bei höheren und zumal bei tiefen Temperaturen erfordern eine Berücksichtigung der Volumänderung der Lösungen. Deshalb wurden jedesmal vorher dilatometrische Bestimmungen ausgeführt und bei den Messungen eine Korrektion der Schichtdicken angebracht. Alle Angaben der Schichtdicken beziehen sich auf das Volum bei 20°.

Für die Photographie der Absorptionsspektren von Dämpfen schien mir die Konstruktion von Apparaten wünschenswert, welche eine Untersuchungsmethode ähnlich wie bei Lösungen gestattet, also Messungen des reinen Dampfes bei verschiedenen Schichtdicken und Temperaturen; hierzu tritt noch die Forderung, daß der Druck des Dampfes gut definiert sein muß.

Diesen Bedingungen entspricht die bei früheren Untersuchungen benutzte Apparatur nicht. So benutzt Friedrichs[26]) ein Quarzgefäß, welches durch einen Bunsenbrenner erhitzt wird, Hartley[27]) 15 cm lange Metallröhre mit Quarzfenstern usw.

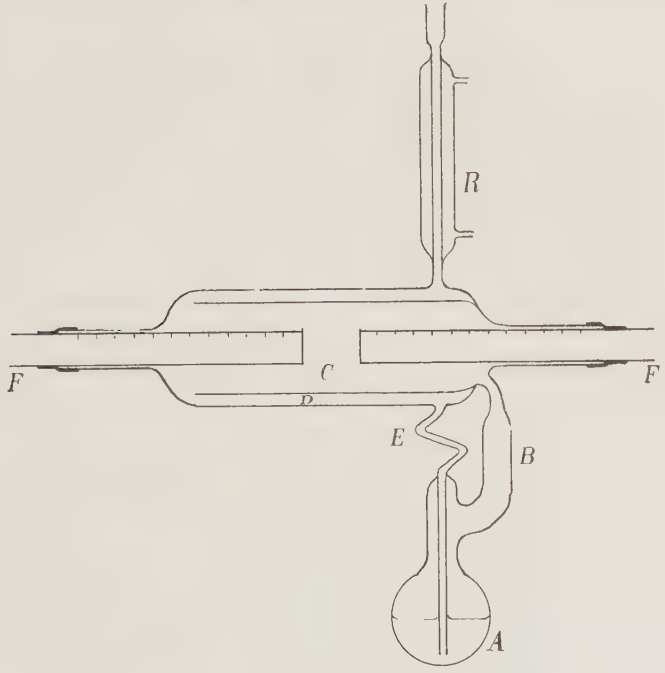
Zahlreiche Vorversuche führten zu drei Ausführungen der Apparatur, welche je nach den besonderen Zwecken der Untersuchung Anwendung finden.

Figur 4 zeigt den Apparat für die Untersuchung von gesättigtem strömendem Dampf. Die Flüssigkeit wird in dem Kolben *A* erhitzt; der Dampf strömt durch *B* in den inneren Mantel *C*, kehrt durch den äußeren Mantel *D* zurück und dient so als Wärmeschutz für den Dampf in *C*, der zur Messung benutzt wird. Der überschüssige Dampf wird in dem Kühler *R* verdichtet. Das Kondensat fließt durch den äußeren Mantel und das Rohr *E* in *A* zurück. Die Röhren *FF* sind wie bei dem Apparat Figur 2 mit Quarzplatten verschlossen und ermöglichen, aus dem Dampfraum *C* beliebige, meßbare Schichtdicken abzugrenzen.

Wenn der Dampf eine Temperatur über 120° hat, so ist es

vorteilhaft, den Mantel *D* noch mit einem Luftbade zu umgeben, dessen Temperatur etwa gleich der Siedetemperatur der jeweiligen Flüssigkeit ist. Andernfalls wirkt die große Oberfläche des Mantels *D* zu sehr als Rückflußkühler.

Mehrfach überzeugte ich mich, ob die Quarzplatten nicht etwa von einer Flüssigkeitshaut überzogen waren, deren Absorption zu falschen Ergebnissen geführt hätte. Ich führte deshalb durch die Rohre *F F* in unmittelbarer Nähe der Quarzplatten einen ringförmig



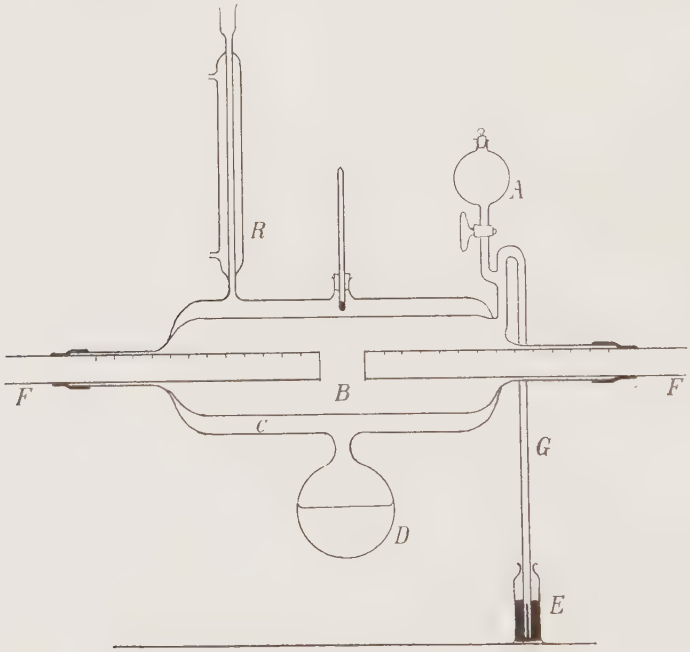
Figur 4.

gebogenen Platindraht ein, der elektrisch geheizt werden konnte. Die Anordnung war so getroffen, daß der mittlere Teil der Quarzplatten für den Durchgang des Lichtes frei blieb. Auf diese Weise konnten die Quarzplatten so sehr überhitzt werden, daß sicher eine Kondensation ausgeschlossen war. Vergleichende Versuche ergaben jedoch, daß diese Vorsichtsmaßregel überflüssig war.

Für die Untersuchung von stationärem Dampf dient der Apparat Figur 5. Er hat vor dem vorstehend beschriebenen Apparat den Vorteil, daß nur geringe Substanzmengen benötigt werden.

Das Gefäß *B* ist von einem Mantel *C* umgeben, der von den Dämpfen einer geeigneten Heizflüssigkeit *D* erfüllt wird. Vor dem Anheizen werden einige Kubikzentimeter der zu untersuchenden Substanz aus dem Gefäß *A* in den Raum *B* gefüllt. Die Luft und die überschüssigen Dämpfe können durch das Rohr *G* entweichen, das in einen kleinen Zylinder *E* mit Quecksilber taucht.

Durch Verdampfen weiterer Mengen Substanz ist leicht festzustellen, ob das Gefäß *B* luftfrei ist. Der überschüssige Dampf



Figur 5.

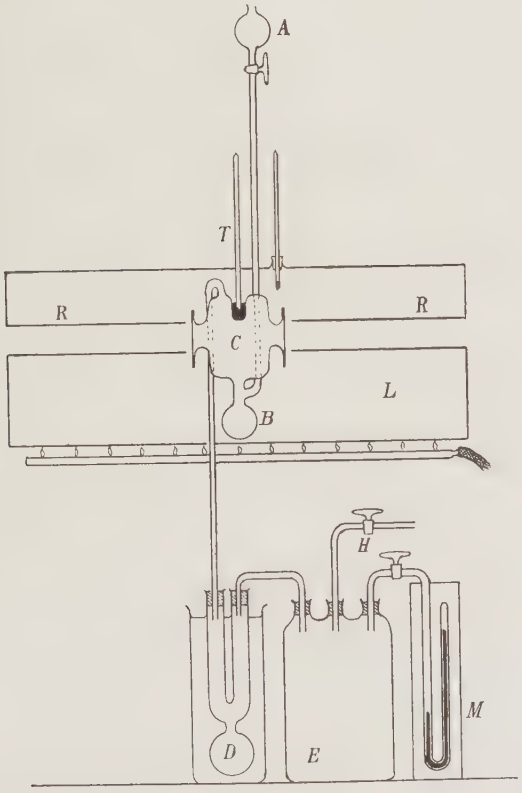
kondensiert sich über dem Quecksilberverschluß. Nunmehr wird eine Serie von Messungen bei verschiedenen Schichtdicken ausgeführt; diese Messungen können nach Verdampfung neuer Mengen Substanz kontrolliert werden. Bei meinen Versuchen ergab sich eine völlige Übereinstimmung der Photogramme.

Dieser Apparat bietet auch die Möglichkeit, Dämpfe bei verschiedenen Graden der Überhitzung zu untersuchen.

Mit dem in Figuren 4 und 5 dargestellten Apparaten könnte auch die Untersuchung von Dämpfen unter vermindertem Drucke vorgenommen werden; es wäre in diesen Fällen nötig, die

verschiebbaren Röhren gegeneinander, etwa durch einen Halter, zu fixieren. Einige vorläufige Versuche ließen jedoch die Herstellung eines anderen Apparates wünschenswert erscheinen, welcher besser diesen Zwecken angepaßt ist.

Während bei den bisher beschriebenen Versuchen die Konzentration des Dampfes konstant blieb und die Dicke der absorbieren-



Figur 6.

den Schicht meßbar verändert wurde, war es hier möglich, bei derselben Schichtdicke den Dampfdruck zu ändern; auch auf diese Weise können gut definierte Schwingungskurven erhalten werden.

Außerdem war es ratsam, bei diesen Versuchen den Dampf nicht in strömendem, sondern in stationärem Zustande zu untersuchen. Bei einigen Vorversuchen ließ ich die Flüssigkeit unter vermindertem Drucke sieden und den Dampf durch ein Gefäß zirkulieren, welches mit Quarzfenstern versehen war. Hierbei war es

aber sehr störend, daß besonders bei geringem Drucke das Sieden stoßweise erfolgte und Tropfen an die Quarzfenster spritzten.

Ich zog es daher vor, kleine Flüssigkeitsmengen vollkommen zu verdampfen und den stationären Dampf bei verschiedenen Drucken zu untersuchen. Dieses Verfahren bietet den weiteren Vorzug, daß die Messungen einer Serie auch bei gleicher Temperatur gemacht werden können.

Die Form des Apparates zeigt Figur 6.

Aus A fließt eine kleine Flüssigkeitsmenge in B und verdampft dort; der Dampf verdrängt die Luft in C; der überschüssige Dampf kondensiert sich in D; das Gefäß E dient zum Ausgleich von Druckdifferenzen und erleichtert die Einstellung auf einen bestimmten Druck, der am Manometer M abgelesen wird; der Hahn H führt zur Wasserluftpumpe. Das Gefäß C befindet sich in dem Luftbad L, welches eine genügende Größe hat, um die Konstanz der Temperatur zu sichern. Für die kurze Zeit, welche die Messungen in Anspruch nehmen, bietet es keine Schwierigkeit, die Temperatur in C konstant zu halten; natürlich kann auch ein Thermoregulator benutzt werden. Die engen Röhren RR verhindern, daß kalte Luft zu den Quarzfenstern gelangt, oder daß durch Strömungen von heißer und kalter Luft optische Störungen auftreten.

Endlich soll noch darauf hingewiesen werden, daß dieser Apparat auch für die Bestimmung der Absorption von Dämpfen bei vermindertem Drucke und verschiedenen Temperaturen geeignet ist.

Für die Untersuchung der Absorption in festen Nitraten schien es mir ebenfalls wünschenswert zu sein, die Absorption bei verschiedenen Schichtdicken bestimmen zu können. Statt eine größere Zahl von Schliffen verschiedener Dicke zu untersuchen, ließ ich keilförmige Schliffe anfertigen. An diesen Schliffen brachte ich zwei Marken an und ermittelte die Dicke an diesen Stellen. Nunmehr wurde der Schliff auf einer dünnen Quarzplatte befestigt, welche an einem Mikrometerschlitten angebracht war. Der Schlitten konnte in horizontaler Richtung unmittelbar vor dem Spalte des Spektrographen bewegt werden. Dann wurde die Stellung der Mikrometerschraube für die beiden Fälle bestimmt, wo sich die Marken vor dem Spalte befanden. Aus diesen Daten ließ sich die Schichtdicke ermitteln, welche das Licht bei jeder Stellung des Schlittens zu durchdringen hatte.

Die Genauigkeit dieser Versuche erlitt dadurch eine Einbuße,

daß es nicht möglich war, ganz klare Schliffe zu erhalten; infolgedessen besaßen die Bilder der Spektren nicht die Schärfe wie bei den übrigen Aufnahmen; immerhin konnten die Absorptionsgrenzen mit ausreichender Genauigkeit bestimmt werden. Vorteilhaft war es, zwischen den Schliff und die Quarzplatten einen Tropfen Glyzerin zu bringen, um die störenden Reflexe zu verringern. Glyzerin ist in den geringen Schichtdicken, wie sie hier in Frage kommen, für Ultraviolett ganz durchlässig.

Die Untersuchung der Gesamtabsorption von zwei getrennten Lösungen wurde bisher in der Weise vorgenommen, daß das Licht zwei hintereinander gestellte Küvetten passierte, die mit diesen Lösungen gefüllt waren. Diese Anordnung schien mir einer Verbesserung und Vereinfachung fähig zu sein.

Figur 7.

Figur 7 zeigt das Absorptionsgefäß für zwei Lösungen; drei ineinander verschiebbare Röhren sind an einem Ende durch Quarzplatten verschlossen. Durch zwei Gummidichtungen wird ein geeigneter Verschluß bewirkt, der auch gestattet, von jeder der beiden eingefüllten Lösungen beliebige Schichtdicken herzustellen. Die Röhren sind mit Millimeterteilungen versehen, an welchen die Schichtdicken abgelesen werden können. Zwei kleine kugelige Trichter sind für die Aufnahme der überschüssigen Lösung bestimmt. Das hier beschriebene Absorptionsgefäß hat besonders den Vorteil, daß zwei brechende Flächen Quarz-Luft vermieden werden, wodurch die Schärfe der Photogramme gewinnt. Ein weiterer Vorteil besteht in der größeren Handlichkeit. Natürlich lassen sich nach demselben Prinzip auch Apparate bauen, welche die Untersuchung von drei und mehr hintereinander befindlichen Lösungen gestatten.

Zur Bestimmung der Genauigkeit der Methode wurden mehrfach Kontrollaufnahmen mit einer $n/5\,KNO_3$-Lösung gemacht. 8 Platten aus Paketen mit drei verschiedenen Emulsionsnummern zeigten eine völlige Übereinstimmung der Spektren.

Für die Konstruktion der Kurven wurden die Schwingungszahlen (reziproke Ångströmeinheiten) nach dem Vorschlage von Baly

und Desch in ein Koordinatensystem als Abszissen, die Logarithmen der Schichtdicken in Millimetern als Ordinaten eingetragen.

Der Teil AB der Schwingungskurven[28]) (Figur 9) kann sehr genau ermittelt werden.

Der Teil BC der Kurven besitzt einen geringeren Grad der Genauigkeit. Diese Unsicherheit ist aber nicht durch Unterschiede der einzelnen Aufnahmen bedingt; vielmehr stören die Intensitätsunterschiede der Eisenlinien[29]) in diesem Bereiche des Spektrums. Bei einer Serie von Aufnahmen mit abnehmenden Schichtdicken bildet dieselbe starke Linie die Grenze bei 2—3 Aufnahmen, wodurch eine Unsicherheit bei der Zeichnung der Kurve entsteht.

Der Teil CD der Schwingungskurven kann wieder mit bemerkenswerter Genauigkeit gezeichnet werden.

Da die Dispersion des sichtbaren Teils der Spektren sehr klein war, haben die Schwingungskurven in diesem Bereiche eine geringere Genauigkeit als im Ultraviolett. Dieser Umstand war aber für das spezielle Problem der NO_3-Absorption unerheblich.

In Figur 9 habe ich die einzelnen Daten, welche der Konstruktion der Schwingungskurven für KNO_3-Lösungen zugrunde lagen, eingezeichnet, um den Grad der Genauigkeit einer solchen Kurve zu verdeutlichen.

Die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes wird bei dieser Methode der graphischen Darstellung in der Weise zum Ausdruck kommen, daß die Kurven, welche bei verschiedenen Konzentrationen erhalten werden, identisch sind. Bezieht man die Kurven auf eine bestimmte Konzentration, z. B. $n/10$, wie es in dieser Arbeit stets geschehen ist, so müssen die Kurven für andere Konzentrationen sich mit dieser Kurve decken, wenn bei ihrer Zeichnung die Schichtdicken umgekehrt proportional dem Konzentrationsverhältnis angenommen werden. Da für zahlreiche Nitrate die Schwingungskurven identisch sind und überdies in sehr vielen Fällen das Beersche Gesetz gültig befunden wurde, so brauchten etwa 200 einzelne Kurven nicht gezeichnet zu werden, da sie alle mit der Normalkurve (Figur 9) übereinstimmten.

Jede Abweichung vom Beerschen Gesetze ergibt für jede Konzentration eine besondere Kurve, wie z. B. aus den Schwingungskurven für das Kupfernitrat (Figur 18) ersichtlich ist.

Leider ist es nur mit sehr umständlichen und wenig genauen Methoden möglich, eine schwache allgemeine Absorption in Ultraviolett zu messen. Die Verschiebung der Endabsorption gibt einen

gewissen Anhalt; aber es wäre gerade erwünscht festzustellen, bis zu welchen Wellenlängen eine merkliche allgemeine Absorption stattfindet.

In einem Falle habe ich durch Vergleich der Absorption einer $4n$ NaCl- und einer $4n$ KCl-Lösung mit Wasser festgestellt, daß der Einfluß der allgemeinen Absorption im größten Teile des Ultraviolett an einer Schwächung der Intensität der Eisenlinien erkennbar ist. Das KCl absorbiert stärker als das NaCl.

Bei den meisten Untersuchungen wird man aber auf Differenzmethoden angewiesen sein. Besonders in vorliegender Arbeit war eine Entscheidung zu treffen, in welchem Maße die selektive Absorption der NO_3-Gruppe durch die allgemeine Absorption des Metalls scheinbar verändert werden kann.

Eine solche Übereinanderlagerung von selektiver und allgemeiner Absorption wird eine Veränderung der Schwingungskurven in mehrfacher Hinsicht bewirken.

Einmal findet eine scheinbare Verschiebung des Teils AB der Kurve nach Rot zu statt. Dann ist der Umkehrpunkt der Kurve bei B im Sinne einer stärkeren Absorption nach unten verschoben. Noch deutlicher ist die Verschiebung des Unkehrpunktes C der Kurve, weil hier die allgemeine Absorption einen größeren Betrag erreicht hat. Der Ast CD der Kurve ist wieder nach Rot verschoben.

Mit Hilfe von Differenzmethoden war es in mehreren Fällen möglich, die allgemeine Absorption im Ultraviolett bei verschiedenen, bisher als farblos angenommenen Metallen festzustellen.

Ein Beispiel möge diese Methode erläutern (Figur 15). Ich stellte den Einfluß der allgemeinen Absorption des Silbers bei Silbersalzen fest, indem ich die Schwingungskurven für folgende Kombinationen ermittelte:

I. $n/5\ KNO_3$—Wasser
II. $n/5\ KNO_3$—$n/5\ KClO_3$
III. $n/5\ KNO_3$—$n/5\ AgClO_3$
IV. $n/5\ AgNO_3$—$n/5\ KClO_3$
V. $n/20\ KNO_3$—Wasser
VI. $n/20\ KNO_3$—$n/20\ KClO_3$
VII. $n/20\ KNO_3$—$n/20\ AgClO_3$
VIII. $n/20\ AgNO_3$—$n/20\ KClO_3$.

Kurven I. und II. waren identisch, ferner Kurve V. und VI.; hieraus konnte geschlossen werden, daß sowohl K, wie ClO_3 bei den angewandten Konzentrationen nicht meßbar absorbieren.

Kurven II. und III. waren merklich verschieden, ebenso Kurven VI. und VII.; deshalb mußte das Ag eine allgemeine Absorption ausüben.

Kurven III. und IV. waren wieder sehr ähnlich, wenn auch nicht identisch. Die kleine Differenz muß also so erklärt werden, daß das Ag in $AgNO_3$ anders absorbiert als in $AgClO_3$. Die Unterschiede der Kurven III. und IV. (Konzentration $n/5$) waren größer als bei den Kurven VII. und VIII. (Konzentration $n/20$). Daher sind diese Differenzen bei der Absorption des Ag in den undissoziierten Molekülen zu suchen; Näheres S. 35.

Sämtliche Präparate wurden von Kahlbaum bezogen und durch mehrfache Kristallisation gereinigt. Jede Messung wurde auch in der Weise geprüft, daß für die Kontrollbestimmung immer neue Präparate zur Verwendung gelangten. Wegen der Möglichkeit einer Zersetzung wurde es möglichst vermieden, die Präparate bei höherer Temperatur zu trocknen. Vielmehr wurden die Salze im Exsikkator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Figur 8.

Wenn der Dampfdruck des Wassers über den Salzen sehr klein war, erwies sich die in Figur 8 gezeichnete Trockenvorrichtung sehr zweckmäßig.

Das Kölbchen *A* (Inhalt etwa 50 ccm) diente zur Aufnahme des zu trocknenden Salzes. Der weite Hals war in das Gefäß *B* eingeschliffen. Dieser kleine Exsikkator *B* war mit P_2O_5 gefüllt und konnte mit einer Quecksilberpumpe verbunden werden. Nachdem die Gefäße evakuiert waren, wurde der Hahn geschlossen und der Apparat konnte von der Quecksilberpumpe entfernt werden, weil die Schliffe so gut gearbeitet waren,[30]) daß das Vakuum tagelang unverändert blieb.

Die angegebene Form der Trockenvorrichtung bietet den weiteren Vorteil, daß nötigenfalls die Substanz in *A* in einem Bade erwärmt werden kann, während das Trockenmittel in *B* kalt bleibt.

Bei einigen sehr hygroskopischen Nitraten stellte ich konzentrierte Stammlösungen her, deren Gehalt gewichtsanalytisch ermittelt wurde. Durch Verdünnung dieser Stammlösungen wurden dann die erforderlichen Lösungen bereitet.

Zur Herstellung der wässerigen Lösungen diente sogenanntes Leitfähigkeitswasser. Schwierigkeiten bietet die Gewinnung von reinem wasserfreiem Äthylalkohol. Bei mehrfacher Destillation entstehen Verunreinigungen, die merklich Ultraviolett absorbieren. Ich erhielt sehr reinen Alkohol, wenn ich eine größere Menge des käuflichen

absoluten Alkohols mit BaO versetzte, durch einen hohen mit Glaswolle gefüllten Aufsatz einmal destillierte und die mittlere Fraktion unter Luftabschluß sammelte.

Die Ammoniaklösungen des Handels enthalten ebenfalls stark absorbierende Verunreinigungen. Dieselben waren auch nicht zu beseitigen, wenn aus einer konzentrierten Ammoniaklösung das Ammoniak durch Erwärmen ausgetrieben und wieder in reinem Wasser gelöst wurde. Hingegen war das in Bomben verdichtete Ammoniak wesentlich reiner, so daß dieses zur Herstellung der Lösungen benutzt werden konnte.

V. Experimenteller Teil.

Anorganische Nitrate.

Kaliumnitrat.

Da Kaliumnitrat leicht sehr rein gehalten werden kann, benutzte ich dieses Präparat zu einer größeren Anzahl von Versuchen.

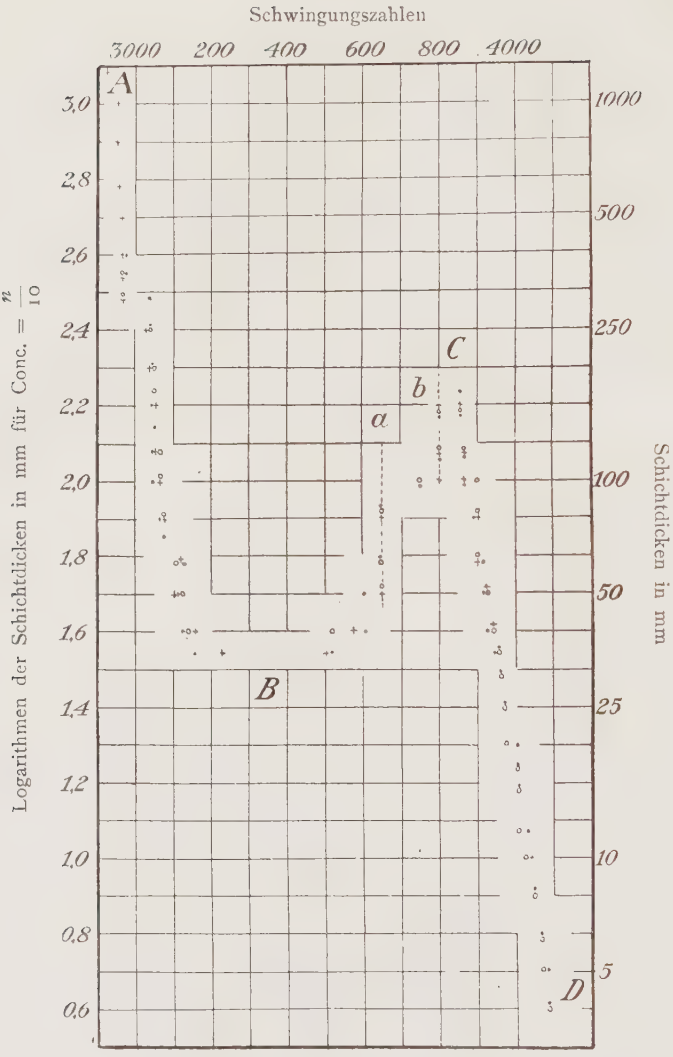
Zur Prüfung der Gültigkeit des Beerschen Gesetzes wurden Lösungen von folgenden Konzentrationen untersucht:

$$3n,\ 2n,\ n,\ n/2,\ n/5,\ n/10,\ n/20,\ n/40;$$

höhere Konzentrationen konnten wegen der begrenzten Löslichkeit nicht hergestellt werden, während bei geringeren Konzentrationen zu große Schichtdicken erforderlich gewesen wären. Vergleichende Versuche zeigten nämlich, daß Wasser in größeren Schichtdicken als 50 cm, wahrscheinlich wegen der unvermeidlichen Verunreinigungen, merklich absorbiert.

Alle Photogramme zeigten völlige Übereinstimmung der Spektren und somit die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes innerhalb des Konzentrationsgebietes von $3n$ bis $n/40$. Da bei $3n$-Lösungen $48\,\%$, bei $n/40$-Lösungen $90\,\%$ des Salzes dissoziiert sind, war auch bei weiterer Verdünnung keine Abweichung vom Beerschen Gesetz zu erwarten.

Die Unabhängigkeit der Absorption vom Dissoziationsgrade konnte auch durch einen Versuch gezeigt werden, bei welchem die Dissoziation durch Zusatz eines diaktinischen Salzes mit gemeinsamem Ion (KCl) zurückgedrängt wurde. Eine Lösung, in welcher das KNO_3 die Konzentration $n/10$, das KCl die Konzentration n hatte, ergab kein anderes Absorptionsspektrum als $n/10\,KNO_3$ in Wasser, trotz-



Figur 9.

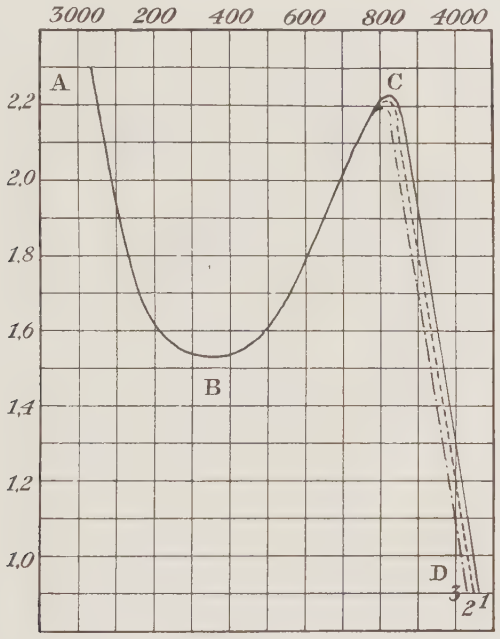
Gültigkeit des Beerschen Gesetzes für

KNO_3 in Wasser { +++ 2 n ; ○ ○ ○ n ; . . . n/20

dem der Dissoziationsgrad eine wesentliche Veränderung erfahren hatte.

Um den Einfluß der Temperatur festzuhalten, photographierte

ich die Absorptionsspektren einer $n/5\,KNO_3$-Lösung bei 20°, 50° und 80°. Wie aus den Schwingungskurven (Figur 10) hervorgeht, bleiben die Teile AB und BC der Kurve unverändert, hingegen findet mit steigender Temperatur eine Verschiebung von CD nach Rot statt. Die selektive Absorption bleibt also völlig unverändert, während die allgemeine Absorption mit steigender Temperatur wächst. Aus diesem Ergebnis läßt sich wohl schließen, daß in Nitratlösungen



Figur 10.

$\frac{n}{5}$ KNO_3 in Wasser { 1 —— $t = 20°$; 2 – – – $t = 50°$

$\frac{n}{5}$ $NaNO_3$ in Wasser { 3 –·–·– $t = 80°$

nicht etwa ein Gleichgewicht von zwei verschieden absorbierenden Formen vorliegt, oder wenigstens nicht ein solches, das sich mit der Temperatur verschiebt.

Den Einfluß des Lösungsmittels auf die Absorption von KNO_3 konnte ich wegen der Unlöslichkeit des Salzes in nichtwässerigen Stoffen nur in einigen Alkohol-Wassergemischen bestimmen. Untersucht wurde

$n/10\,KNO_3$ in 25%, 45% und 75% Alkohol.

Wieder wurde völlige Identität der Absorption gefunden. Die Unterschiede des Dissoziationsgrades, der Dichte, der Dielektrizitätskonstante, wie sie bei diesen Lösungen anzunehmen sind, waren ohne Einfluß auf die Absorption.

Dann untersuchte ich die Absorptionsspektren von $n/5\,KNO_3$ in $n\,HCl$-, ferner $n/5\,KNO_3$ in $n\,NH_3$-Lösungen. Trotzdem es sich hier um eingreifende Änderungen in der Bindung der NO_3-Gruppe handelt, ergab sich kein Unterschied der Absorption.

Nach diesen Ergebnissen schien es mir wichtig zu sein, die Absorption in festem KNO_3 festzustellen. Die Versuchsanordnung ist S. 22 beschrieben. Die geringe Änderung der Dispersion des Spektrums durch die prismatische Wirkung des keilförmigen Schliffs erschwerte die Ausmessung der Spektren nicht, da die entsprechenden Eisenlinien leicht gefunden werden konnten. Weil der Schliff nicht ganz klar war, entstand eine Unschärfe der Photogramme, daher besitzen die Angaben der Absorptionsgrenzen einen etwas geringeren Grad der Genauigkeit.

In folgender Tabelle sind den Schichtdicken und Absorptionsgrenzen des festen KNO_3 die entsprechenden Zahlen für eine $n/10$-Lösung gegenübergestellt, so daß in beiden Fällen die Zahl der absorbierenden Moleküle gleich ist. Das spezifische Gewicht von KNO_3 (fest) wurde mit 2,1 angenommen.

$n/10$ Kaliumnitrat in Wasser				Kaliumnitrat (fest)			
Schichtdicke in mm	Absorptionsband		End-absorption	Schichtdicke in mm	Absorptionsband		End-absorption
170	3053	3799	3846	0,81	3096	3799	3846
100	3069	3648	3900	0,48	3101	3799	3871
75	3113	3640	3900	0,37	3113	3648	3871
40	3142	3518	3957	0,18	3163	3518	3921

Aus diesen Daten geht hervor, daß auch die Absorptionsspektren von festem KNO_3 mit den Lösungen innerhalb der Versuchsfehler der Methode identisch sind.

Natriumnitrat.

Da Natriumnitrat noch löslicher ist als Kaliumnitrat, konnte das Beersche Gesetz noch für einen weiteren Konzentrationsbereich geprüft und bestätigt werden; Lösungen von

$$4n,\ 2n,\ n,\ n/2,\ n/5,\ n/10,\ n/20,\ n/40$$

besaßen gleiche Absorption. In einer $3n$-Lösung sind nur 43%, in einer $n/40$-Lösung 96% des Salzes dissoziiert. Diese beträchtlichen Unterschiede waren ohne Einfluß auf die Absorption.

Daher war es auch vorauszusehen, daß, wie beim KNO_3 der Zusatz eines gleichionigen Salzes ebenfalls wirkungslos war. $n/10\,NaNO_3$ absorbierte in n und $2n$ NaCl-Lösung wie in Wasser. Bei der Untersuchung in einer $4n$ NaCl-Lösung wurde eine kleine Abweichung erhalten, die aber der allgemeinen Absorption des NaCl zuzuschreiben ist.

Der Einfluß der Temperatur war der gleiche, wie beim KNO_3. Unveränderlichkeit der selektiven Absorption, Zunahme der allgemeinen Absorption mit höherer Temperatur. Die Schwingungskurven für $t = 20^0$, 50^0 und 80^0 sind mit den entsprechenden Kurven für KNO_3 identisch (Figur 10).

Auch die Absorption von $NaNO_3$ in wässerigen Lösungen von Säuren und Ammoniak blieb unverändert.

$n/10\,NaNO_3$ in n HCl, $n\,H_2SO_4$, n NH-Lösungen

hatte stets dieselbe Schwingungskurve.

Ammoniumnitrat.

Nach den Ergebnissen bei KNO_3 und $NaNO_3$ war die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes für das NH_4NO_3 vorauszusehen. In der Tat waren die Schwingungskurven für

$4n$, $2n$, n, $n/5$, $n/10$, $n/20$-Lösungen

wieder identisch.

Da Ammoniakate des Ammoniumnitrats bekannt sind, so schien mir die Untersuchung von $n/10\,NH_4NO_3$ in $n\,NH_3$-Lösung von Interesse zu sein. Ein Einfluß konnte aber auch in diesen Fällen nicht wahrgenommen werden. Die Untersuchung in konzentrierten NH_3-Lösungen, ferner der Diversschen Flüssigkeit[31]) (Lösungen von NH_4NO_3 und NH_3 ineinander) mußte leider unterbleiben, weil NH_3 in diesen Konzentrationen zu starke Absorption zeigte; vermutlich waren Spuren stark absorbierender Verunreinigungen vorhanden, deren Beseitigung nicht gelang (Figur 11).

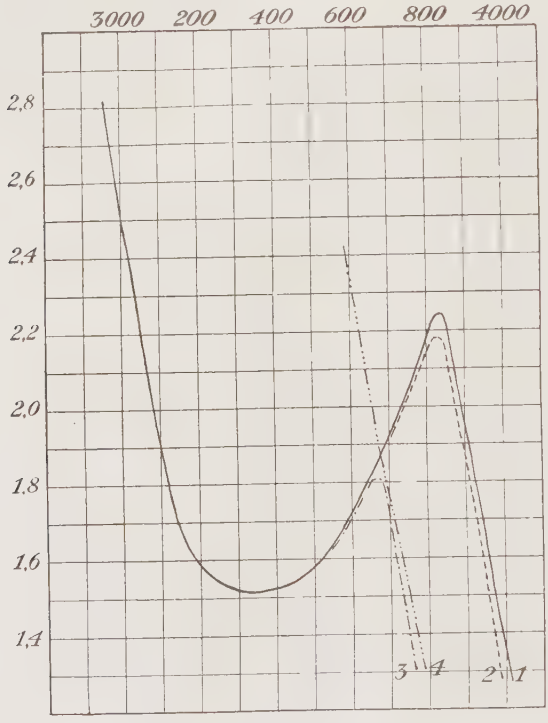
Die Absorption von wasserfreien NH_4NO_3 in Methyl- und Äthylalkohol ist zwar der im Wasser sehr ähnlich, doch sind deutliche Unterschiede der Schwingungskurven vorhanden. $n/2\,NH_4NO_3$ in Methyl- und Äthylalkohol (Figur 12). Die Abweichungen sind noch größer bei einigen Alkohol-Wassergemischen.[32])

Lithiumnitrat.

Auch hier wurde das Beersche Gesetz gültig befunden bei den Konzentrationen

$$2n,\ n,\ n/2,\ n/5,\ n/10,\ n/20,\ n/40,$$

ebenso änderte die Lösung in nHCl die Absorption nicht. Die Absorption von $n/2\,LiNO_3$ in nHCl war identisch mit der von



Figur 11.

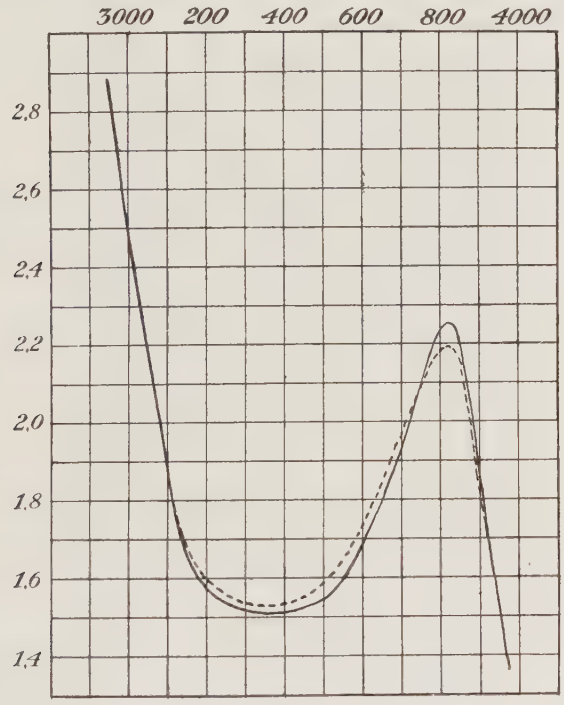
$\frac{n}{2}\ NH_4NO_3$ { 1 ——— in Wasser; 2 – – – – in $n\,NH_3$-Lösung; 3 ——— in conc. NH_3-Lösung; 4 —·—·— Absorption der conc. NH_3-Lösung

$n/2\,LiNO_3$ in Wasser. Dagegen traten bei Lösungen von wasserfreiem $LiNO_3$ in Methylalkohol und Äthylalkohol Abweichungen auf (Figur 13).

Die Schwingungskurven für $n/5\,LiNO_3$ in Äthylalkohol bei $+\,20^0$ und $-\,78^0$ zeigten keinen wesentlichen Unterschied.

Silbernitrat.

Die Untersuchungen der Absorption des Silbernitrats boten einige Schwierigkeiten, für deren Gründe nur Vermutungen angeführt werden können. Während die Messungen an den Alkalinitraten sehr gut reproduzierbar waren, zeigten Messungen an Silbernitrat zuweilen Abweichungen. Trotzdem die Lösungen völlig klar waren und auch am Tageslicht unverändert blieben, könnte vielleicht ein

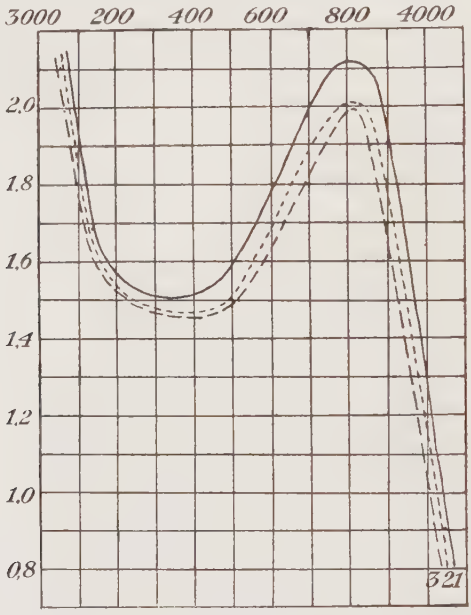


Figur 12.

$\frac{n}{2}$ NH_4NO_3 { —— in Wasser ---- in Methylalkohol

geringfügiger Gehalt an Chlorsilber eine störende allgemeine Absorption bewirkt haben. Denkbar wäre es auch, daß durch die Bestrahlung mit ultraviolettem Licht eine geringe Nitritbildung stattgefunden hätte. Noch größere Schwierigkeiten boten alkoholische Lösungen von $AgNO_3$, eine Beobachtung, die später auch Baly[33]) gemacht hat. Ich habe daher von einer Angabe der unsicheren Messungen an alkoholischen Silbernitratlösungen Abstand genommen und will nur bemerken, daß jedenfalls $AgNO_3$ in alkoholischen Lösungen nicht dieselbe Absorption hat wie in wässerigen Lösungen

Das Beersche Gesetz ist für wässerige Lösungen des Silbernitrats nicht gültig, wie aus den Kurven für eine $2n$ und $n/10$-Lösung hervorgeht (Figur 14). Bei konzentrierten Lösungen wächst die Absorption und zwar in der Weise, daß die allgemeine Absorption des Silbers, welche sich über die Nitratabsorption lagert, wächst, während die NO_3-Absorption höchstwahrscheinlich unverändert bleibt Figur 15).



Figur 13.

$\frac{n}{5}$ $LiNO_3$ { 1 —— in Wasser; 2 ------ in Äthylalkohol; 3 — — in Methylalkohol

Die Differenzmethode, durch die die Absorption des Silbers nachgewiesen wurde, ist früher als Beispiel angeführt worden, so daß hier darauf verwiesen werden kann.

Thallonitrat.

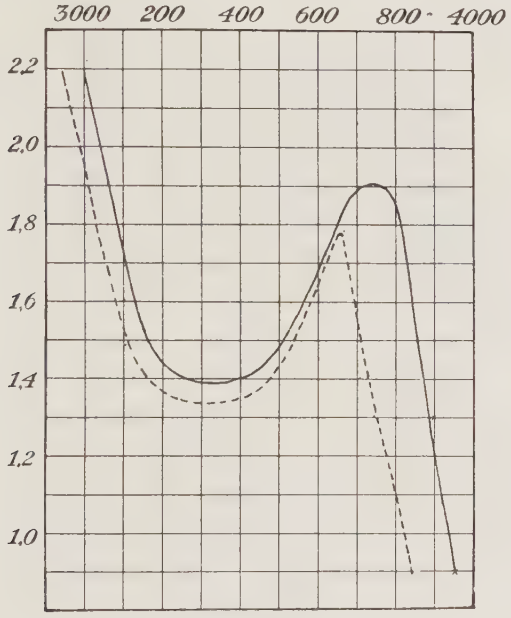
Ähnliche Verhältnisse, wie sie für die Absorption der $AgNO_3$ maßgebend sind, wurden auch beim $TlNO_3$ gefunden.

Das Beersche Gesetz ist für Lösungen von $TlNO_3$ nicht gültig; konzentriertere Lösungen absorbieren verhältnismäßig stärker (Fig. 16).

Der Einfluß der allgemeinen Absorption des Tl konnte wieder durch Differenzmethoden nachgewiesen werden.

I. $n/5\ KNO_3$—Wasser
II. $n/5\ KNO_3$—$n/10\ K_2SO_4$
III. $n/5\ TlNO_3$—$n/10\ K_2SO_4$
IV. $n/10\ Tl_2SO_4$— $n/5\ KNO_3$
V. $n/20\ KNO_3$—Wasser
VI. $n/20\ KNO_3$ — $n/40\ K_2SO_4$
VII. $n/20\ TlNO_3$—$n/40\ K_2SO_4$
VIII. $n/40\ TlSO_4$—$n/20\ KNO_3$.

Die Schwingungskurven für die Kombinationen I. und II. sowie V. und VI. waren gleich, woraus zu schließen ist, daß K_2SO_4 in der angewendeten Konzentration diaktinisch ist. Die Kurven II. und III.



Figur 14.

$AgNO_3$ in Wasser { ---- $2n$; —— $\frac{n}{5}$

ferner VI. und VII. waren merklich verschieden; während die Kurven III. und IV. wieder fast gleich wurden. Deshalb kann die Verschiebung der $TlNO_3$-Kurve gegen die KNO_3-Kurve nicht darauf zurückzuführen sein, daß das Tl die NO_3-Schwingungen beeinflußt, sondern die allgemeine Absorption des Tl bewirkt die scheinbare Verschiebung der NO_3-Absorption. Die kleinen Unterschiede der Kurven III. und IV. sind durch die verschiedene Bindung des Tl in den undissoziierten Molekülen Tl_2SO_4 und $TlNO_3$ zu erklären, zumal da die Kurven VII. und VIII. fast identisch waren.

Bariumnitrat.

Die geringe Löslichkeit des $Ba(NO_3)_2$ erlaubte nur die Prüfung des Beerschen Gesetzes für die Konzentrationen

$$n/4,\ n/10,\ n/20,\ n/40.$$

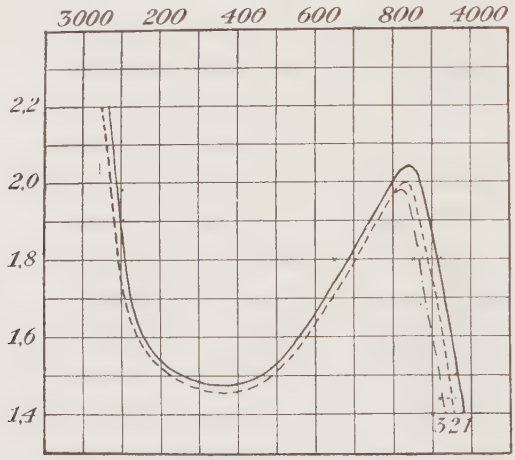
Innerhalb dieses Bereiches ergab sich die völlige Gültigkeit des Gesetzes.

Strontiumnitrat.

Für die Konzentrationen

$$n/2,\ n/4,\ n/10,\ n/20,\ n/40$$

war ebenfalls das Beersche Gesetz gültig.



Figur 15.

1 —— $\frac{n}{5}$ $NaNO_3$ – $\frac{n}{10}$ Na_2SO_4

2 ---- $\frac{n}{5}$ $NaNO_3$ – $\frac{n}{5}$ $AgClO_3$

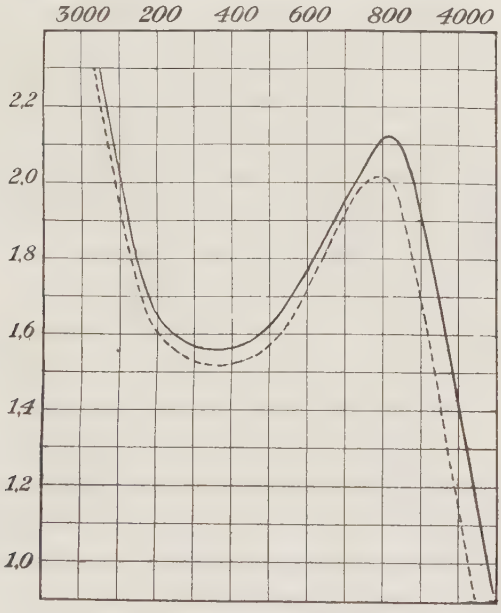
3 —·— $\frac{n}{5}$ $NaNO_3$ – $\frac{n}{10}$ Tl_2SO_4

Calciumnitrat.

Die Reinigung des Salzes bot wegen seiner großen Löslichkeit nicht unbedeutende Schwierigkeiten. Durch vielfache Kristallisation erhielt ich schließlich ein Präparat, dessen Reinheit auch analytisch festgestellt wurde.

Da das wasserfreie Salz in Alkohol löslich ist, versuchte ich zuerst das $Ca(NO_3)_2$ durch Erhitzen zu entwässern. Es zeigte sich aber, daß es kaum möglich war, auf diesem Wege ein wasserfreies

Präparat zu erhalten, das völlig frei von basischen Salzen war. Die Trocknung im Exsikkator erfolgt sehr langsam und unvollständig, weil der Dampfdruck des Wassers über dem teilweise entwässerten Salze sehr gering ist. Sehr gut gelang die Entwässerung mit dem in Figur 8 gezeichneten Apparate, wenn dieser mit der Quecksilberpumpe fast vollständig evakuiert wurde. Nach wenigen Tagen trat Gewichtskonstanz ein. Dann wurde das entwässerte Salz in abso-



Figur 16.

$TlNO_3$ in Wasser { ---- Conc. $= \frac{n}{5}$; —— Conc. $= \frac{n}{20}$

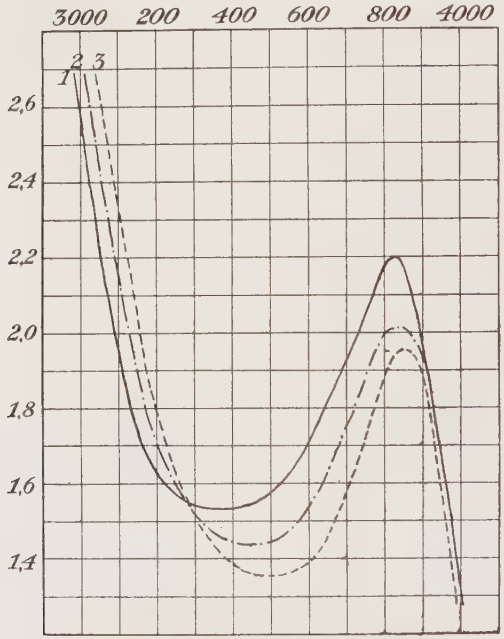
lutem Alkohol gelöst. Die alkoholischen Lösungen zeigten eine schwache Trübung ($CaCO_3$?), so daß noch eine Filtration durch ein gehärtetes Filter nötig war. Aus diesem Grunde ist die Schwingungskurve für wasserfreies $Ca(NO_3)_2$ in absolutem Alkohol etwas unsicher; denn erfahrungsgemäß können schon sehr geringe, für das Auge nicht mehr wahrnehmbare Trübungen eine beträchtliche Allgemeinabsorption im Ultraviolett verursachen (Figur 17).

Für die Konzentrationen

$$2n,\ n,\ n/4,\ n/10,\ n/20$$

zeigt das Beersche Gesetz nicht völlige Gültigkeit, doch sind die Abweichungen gering. Wahrscheinlich sind in sehr konzentrierten Lösungen komplexe Moleküle und Ionen anzunehmen, deren Allgemeinabsorption diese Abweichungen verursachen könnte.

Das beträchtlich veränderte Absorptionsspektrum des wasserfreien $Ca(NO_3)_2$ in absolutem Alkohol ist nicht leicht zu erklären. Jedenfalls ist die NO_3-Absorption noch durch andere Absorptions-



Figur 17.

$\frac{n}{10}$ $Ca(NO_3)_2$ (wasserfrei) { —— in Wasser; —·— in 98 % Alkohol; ----- in absol. Alkohol

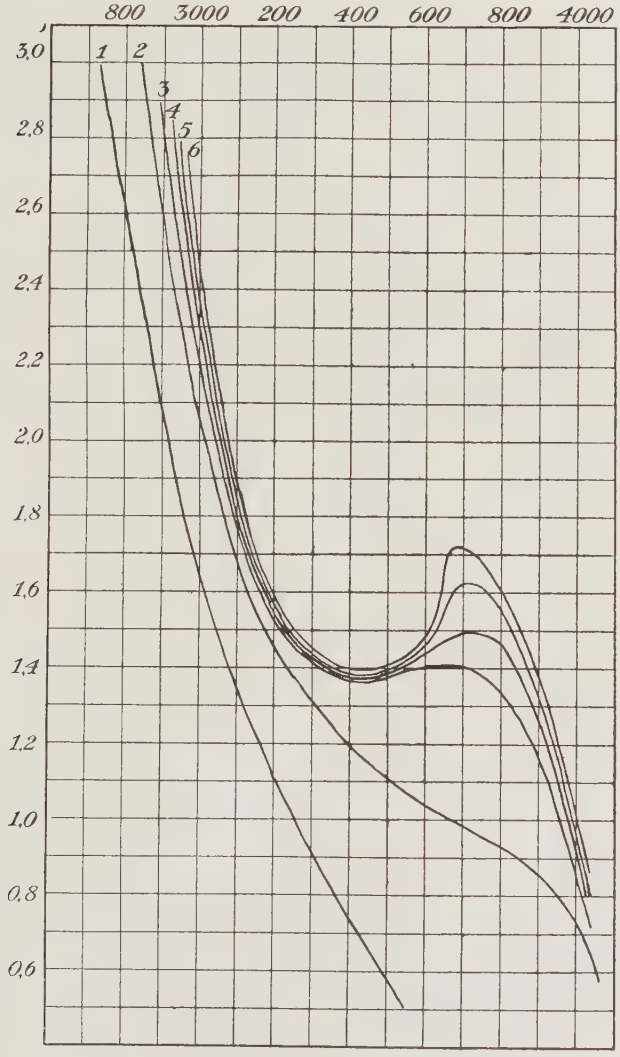
erscheinungen überdeckt. Zum Teil ist, wie erwähnt, eine vermutlich minimale Trübung der Lösung zu berücksichtigen. Dann haben es die Untersuchungen von Völlmer[34]) und Woelfer[35]) wahrscheinlich gemacht, daß in alkoholischen Calciumnitratlösungen beträchtliche Assoziation sowie die Bildung selbstkomplexer Ionen anzunehmen ist.

Die Kurven Figur 17 zeigen, daß schon ein geringer Zusatz von Wasser (2 %) eine starke Annäherung an die Absorptionsverhältnisse in reinem Wasser herbeiführt.

Bleinitrat.

Die Untersuchung der Konzentrationen

$2n$, n, $n/5$, $n/10$, $n/20$, $n/40$



Figur 18.

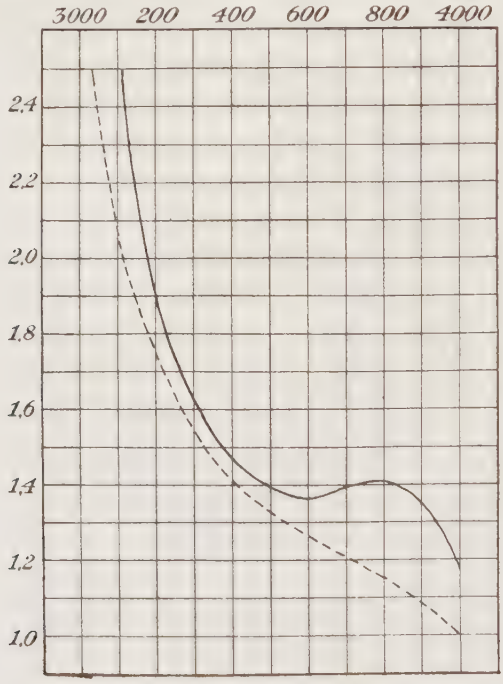
$Cu(NO_3)_2$ in Wasser

1 —— 3,5 n
2 —— n
3 —— $\frac{n}{2}$
4 —— $\frac{n}{10}$
5 —— $\frac{n}{20}$
6 —— $\frac{n}{40}$

ergab annähernd Gültigkeit des Beerschen Gesetzes. Bei höheren Konzentrationen sind geringe Abweichungen festzustellen.

Kupfernitrat.

Während schon beim $AgNO_3$ und $TlNO_3$ das Metall für den ultravioletten Bereich des Spektrums nicht mehr als völlig durchlässig zu betrachten ist, herrscht beim $Cu(NO_3)_2$ die allgemeine



Figur 19.

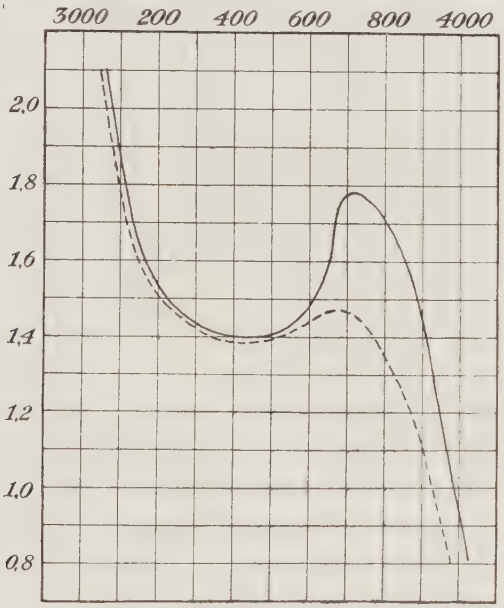
$\frac{n}{10}$ $Cu(NO_3)_2$ in Wasser { —— $t = 20°$ --- $t = 80°$

Absorption des Cu im Ultraviolett so sehr vor, daß ganz veränderte Absorptionsspektren entstehen. Hartley fand bei $Cu(NO_3)_2$ überhaupt keine Andeutung der NO_3-Absorption.

Aus der umfangreichen Literatur[36]) über die optischen Eigenschaften der Kupfersalze geht hervor, daß die Absorption des Cu bei den meisten Kupfersalzen verschieden ist, daß aber die Absorptionsspektren bei zunehmender Verdünnung immer ähnlicher werden. Während für $CuSO_4$ das Beersche Gesetz für alle Konzentrationen gültig ist, soll für $Cu(NO_3)_2$ das Beersche Gesetz nur für den blauen,

nicht für den roten Teil des Spektrums gelten.[37]) Wie die folgenden Untersuchungen ergeben, ist auch diese Angabe nicht richtig; vielmehr wächst die Absorption mit zunehmender Konzentration.

Figur 18 zeigt die Schwingungskurven. Aus den Verschiebungen nach kürzeren Wellenlängen bei zunehmender Verdünnung geht hervor, daß die allgemeine Absorption des Kupferkomplexes abnimmt; schließlich verdeckt sie nur noch wenig die NO_3-Absorption, welche dieselbe Lage hat wie bei anderen Nitraten.



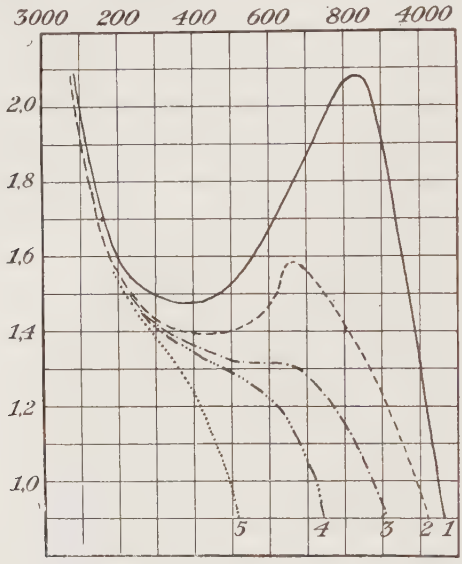
Figur 20.

$\frac{n}{20}$ $Cu(NO_3)_2$ { —— $t = 20^0$ · · · $t = 80^0$

Der Einfluß der Temperatur auf die Absorption von $Cu(NO_3)_2$-Lösungen ist in Figur 19 und 20 verzeichnet. Hier findet mit steigender Temperatur ein starkes Anwachsen der allgemeinen Absorption statt, die bei der Konzentration $n/10$ zu einer vollständigen Verdeckung der NO_3-Absorption führt, während bei $n/20$-Lösungen nur eine Abschwächung des Bandes (der Persistence) stattfindet.

Um den Beweis zu führen, daß bei dem Absorptionsspektrum des $Cu(NO_3)_2$ nur eine Übereinanderlagerung, nicht eine gegenseitige Beeinflussung der Cu- und NO_3-Absorption vorliegt, schien es wünschenswert zu sein, auch die gemeinsame Absorption von $NaNO_3$ und $CuSO_4$, ferner von $NaNO_3$ und Cu-Acetat festzustellen.

Es war nicht anzunehmen, daß etwa $Cu(NO_3)_2$ und die Kombination $NaNO_3 - CuSO_4$ dieselbe Absorption ergeben würden; denn durch die Messungen von Ewan, Magnanini, Müller war für das sichtbare Spektrum, von Byk für das Ultraviolett festgestellt worden, daß die Absorption verschiedener Kupfersalze bei unvollständiger



Figur 21.

1 —— $\frac{n}{5}$ $NaNO_3$ — Wasser

2 ----- $\frac{n}{5}$ $NaNO_3$ — $\frac{n}{40}$ $CuSO_4$

3 -·-·- $\frac{n}{5}$ $NaNO_3$ — $\frac{n}{20}$ $CuSO_4$

4 ——·—·— $\frac{n}{5}$ $NaNO_3$ — $\frac{n}{10}$ $CuSO_4$

5 ····· $\frac{n}{5}$ $NaNO_3$ — $\frac{n}{5}$ $CuSO_4$

Dissoziation beträchtliche Unterschiede zeigt. In Figur 21 sind die Kurven für folgende Kombinationen

$n/5$ $NaNO_3$—$n/5$ $CuSO_4$
$n/5$ $NaNO_3$—$n/10$ $CuSO_4$
$n/5$ $NaNO_3$—$n/20$ $CuSO_4$
$n/5$ $NaNO_3$—$n/40$ $CuSO_4$

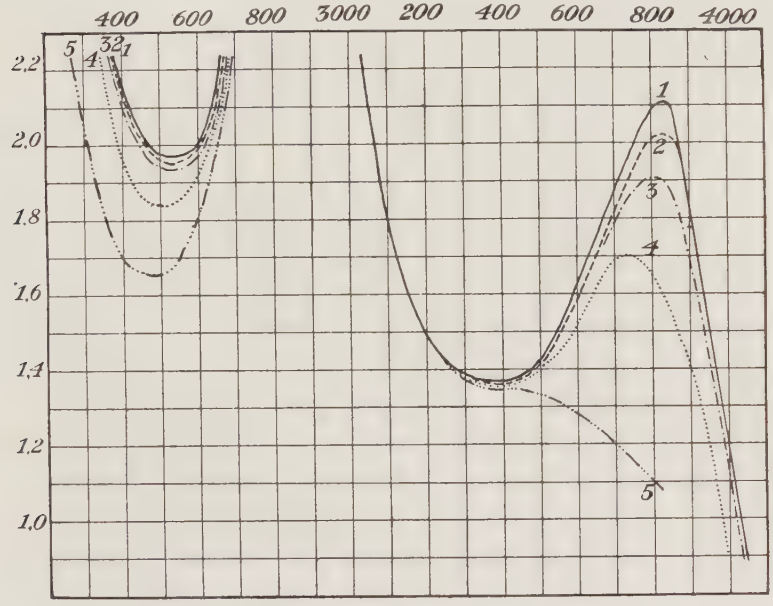
angegeben. Die Form der Kurven zeigt große Ähnlichkeit mit den Kurven des $Cu(NO_3)_2$ (Figur 17). Die Abweichungen sind darauf

zurückzuführen, daß in konzentrierten Lösungen die Absorption des Cu-Komplexes in $Cu(NO_3)_2$ größer ist, als bei $CuSO_4$.

Die Kurve für

$$n/5\ NaNO_3 - n/10\ \text{Cu-Acetat}$$

zeigt die wesentlich stärkere allgemeine Absorption des Cu-Acetats, welche keine NO_3-Absorption mehr erkennen läßt.



Figur 22.

$Ni(NO_3)_2 + 6aq$

1 —— in Wasser
2 ------ in 40% Alkohol
3 —·— in 70% Alkohol
4 ····· in 90% Alkohol
5 —··— in abs. Alkohol

Nickelnitrat.

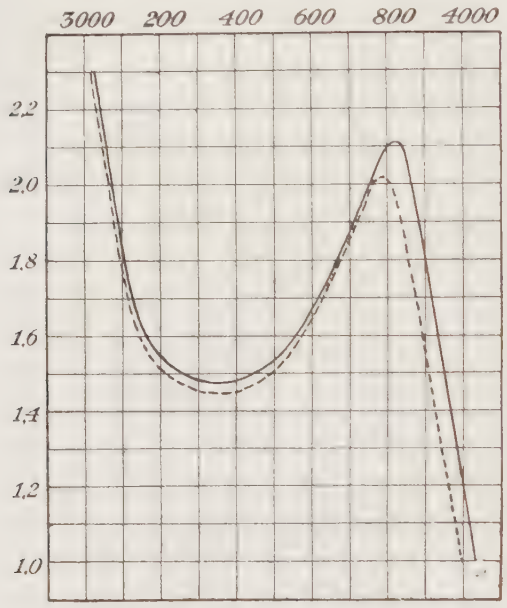
Das Absorptionsspektrum des $Ni(NO_3)_2$ läßt zwei Absorptionsbänder erkennen, von denen das eine Band im sichtbaren Spektralgebiet dem Ni zukommt, während das andere im Ultraviolett durch die NO_3-Absorption entsteht. Somit schien dieses Salz besonders geeignet zu sein, um die optischen Eigenschaften der Ni- und NO_3-Komplexe in derselben Lösung gesondert studieren zu können.

Im Gegensatz zum Kupfernitrat scheint für das Nickelnitrat das

Beersche Gesetz gültig zu sein. Eine geringe Zunahme der Absorption mit höheren Konzentrationen konnte zwar im äußersten Ultraviolett erkannt werden, doch waren die Verschiebungen von der Größenordnung der Fehlergrenzen der Methode. Die Untersuchung erstreckte sich auf die Konzentrationen

$$2n,\ n,\ n/2,\ n/5,\ n/10,\ n/20$$

Da $Ni(NO_3)_2 + 6\,aq.$ auch in Alkohol löslich ist, versuchte ich auch das Salz zu entwässern.



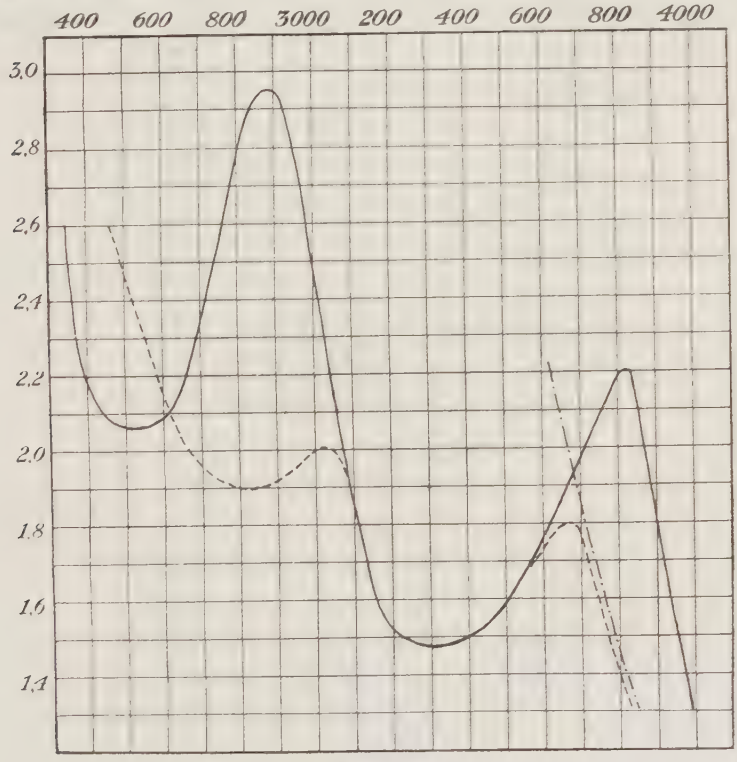
Figur 23.

$\frac{n}{20}$ $Ni(NO_3)_2$ in Wasser { —— $t = 20^0$ ----- $t = 80^0$

Leider scheint wasserfreies $Ni(NO_3)_2$ nicht existenzfähig zu sein. Beim Erwärmen tritt sehr bald Zersetzung ein; jedoch auch die Entwässerung im Exsikkator über P_2O_5 war nicht ohne Zersetzung möglich. Nach Verlust einer gewissen Menge des Kristallwassers ist auch bei Zimmertemperatur die Angabe von Stickoxyden zu beobachten. Es blieb schließlich ein basisches Salz zurück, das sich zwar in Alkohol klar löste, welches sich aber für die geplanten Untersuchungen nicht eignete. Für die Messung des Absorptionsspektrums des $Ni(NO_3)_2$ in Alkohol mußte also das kristallwasser-

haltige Salz benutzt werden, wodurch diese Bestimmungen natürlich an Interesse verlieren.

Die Absorptionsspektren von $n/10\,Ni(NO_3)_2$ in Wasser, ferner in 40%, 70%, 90% und absolutem Alkohol zeigten eine allmähliche Veränderung, welche in den Schwingungskurven Figur 22 zum Ausdruck kommt.



Figur 24.

—— $\frac{n}{10}$ $Ni(NO_3)_2$ in Wasser

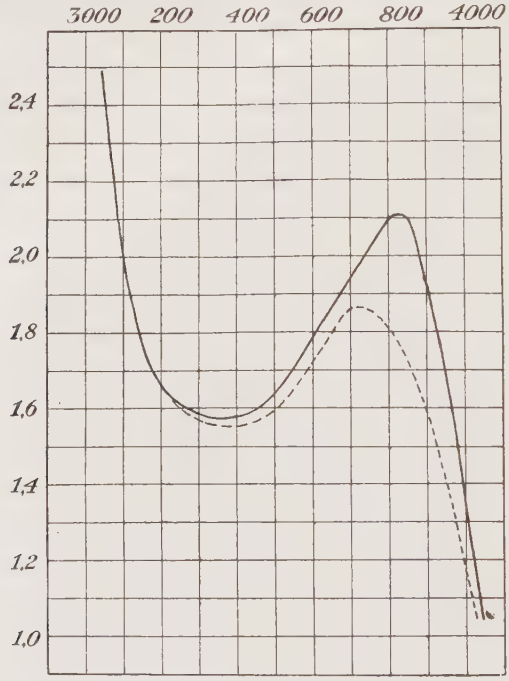
------ $\frac{n}{10}$ $Ni(NO_3)_2$ in conc. NH_3-Lösung

–·–·– Absorption der NH_3-Lösung

Das dem Ni-Komplex zugehörige Absorptionsband vertieft sich im Sinne einer wachsenden Absorption; gleichzeitig findet eine schwache Verbreiterung nach dem Ultraviolett, eine starke Verbreiterung nach Rot statt. Das Nitratband wird ebenfalls vertieft und seine Persistence abgeschwächt; es ist auffallig, daß die Absorptionsgrenze $A\,B$ (die mit der Normalkurve z. B. von KNO_3 zu-

sammenfallt) unverändert bleibt. Erst von dem Umkehrpunkt B der Kurve beginnt die Absorption zu wachsen, und zwar erfolgt die Zunahme der Absorption so stark, daß bei der Kurve von $Ni(NO_3)_2$ in absolutem Alkohol keine selektive Nitratabsorption mehr wahrzunehmen ist.

Es ist schwer zu entscheiden, ob dieser Übergang von selektiver Absorption in allgemeine Absorption nur auf eine wachsende



Figur 25.

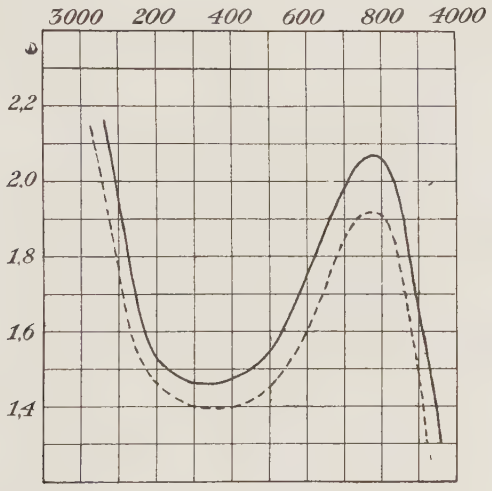
$Co(NO_3)_2$ in Wasser { ····· $2n$ ——— $\frac{n}{20}$

allgemeine Absorption des Ni-Komplexes, die etwa bei 3200 beginnt, zurückzuführen ist. Jedenfalls besteht auch in wässeriger Lösung eine allgemeine Absorption des Ni, wie aus einem Vergleich mit der Kurve der KNO_3 hervorgeht. Andererseits liegt die Vermutung einer konstitutiven Änderung nahe.

Die Zunahme der allgemeinen Absorption mit steigender Temperatur ist aus den Schwingungskurven Figur 23 zu ersehen.

Die Unabhängigkeit der Absorption des Ni-Komplexes von der Nitratabsorption wird noch durch den Vergleich der Absorptions-

spektren von $Ni(NO_3)_2$ mit Nickelnitratammoniakat bestätigt (Figur 24). Der Ni-Ammoniakkomplex hat, wie bekannt, ein völlig verändertes Absorptionsspektrum. Die Nitratabsorption ist aber unverändert geblieben; die stärkere Endabsorption ist lediglich durch Verunreinigungen des Ammoniaks bedingt, wie auch an der Absorptionskurve der benutzten Ammoniaklösung zu erkennen ist.



Figur 26.

$\frac{n}{20}$ $Co(NO_3)_2$ in Wasser { —— $t = 20^0$ ---- $t = 30^0$

Kobaltonitrat.

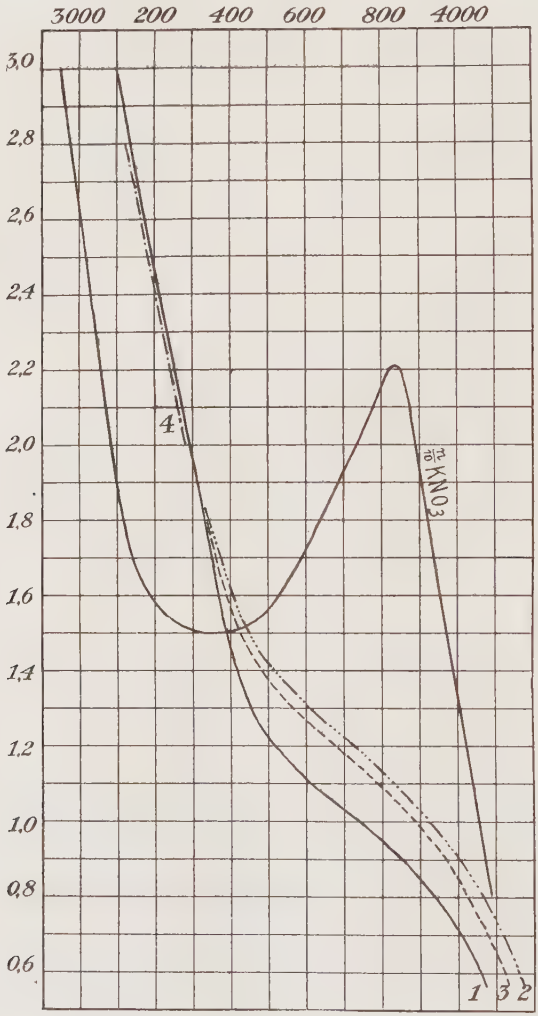
Da die Dispersion des Quarzspektrographen in dem sichtbaren Teil des Spektrums, in welchem die Absorption des Co stattfindet, sehr gering war, und außerdem der Eisenbogen für diesen Spektralbereich als Lichtquelle wenig geeignet ist, beschränkte ich mich auf die Untersuchung der NO_3-Absorption.

Die Abweichung vom Beerschen Gesetz ist sehr beträchtlich. Auch hier konnte wieder die Beobachtung gemacht werden, daß die allgemeine Absorption im Ultraviolett bei konzentrierten Lösungen größer ist als bei verdünnten Lösungen (Figur 25).

In Übereinstimmung mit dieser Ansicht steht die Veränderung der Absorption mit der Temperatur. Die Verschiebung der Schwingungskurve einer $n/10$-Lösung bei 80^0 deutet auf eine Zunahme der allgemeinen Absorption nicht nur in dem äußersten Ultraviolett, sondern etwa bis zur Schwingungszahl 2800 (Figur 26).

Manganonitrat.[38])

Die Absorptionsverhältnisse bei $Mn(NO_3)_2$ zeigen Ähnlichkeit mit denen des Kobaltnitrats. Auch hier besitzt das Metall eine



Figur 27.

1 —— Methylnitrat. Conc. = n und $\frac{n}{10}$ in Methylalkohol und Äther.

2 — Äthylnitrat. Conc. = n und $\frac{n}{10}$ in Methylalkohol, Äthylalkohol u. Äther.

3 ------ Amylnitrat. Conc. = n und $\frac{n}{10}$ in Methylalkohol, Äthylalkohol.

4 · · · · Amylnitrat. Conc. = n in Äther.

allerdings sehr geringe allgemeine Absorption im Ultraviolett, wodurch das Nitratband etwas abgeschwächt wird. Die Kurven für

$n/5$ $NaNO_3$
$n/5$ $NaNO_3$—$n/10$ $MnCl_2$
$n/10$ $Mn(NO_3)_2$—$n/5$ NaCl

bestätigen diese Auffassung.

Organische Nitrate.

Methylnitrat.

Ein etwas gelblich gefärbtes Präparat aus der Sammlung des Laboratoriums wurde vorsichtig durch fraktionierte Destillation unter vermindertem Druck gereinigt. Die Schwingungskurven für

n und $n/10$-Methylnitrat in Methylalkohol
n und $n/10$-Methylnitrat in Äther

waren identisch. Aus der Kontinuität der Kurven für n und $n/10$-Lösungen konnte die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes gefolgert werden (Figur 27).

Äthylnitrat.

Da die Absorption von Äthylnitrat unter möglichst verschiedenen Bedingungen untersucht werden sollte, wurde eine größere Menge eines Präparates von Kahlbaum durch Destillation unter vermindertem Drucke gereinigt. Die Schwingungskurven für

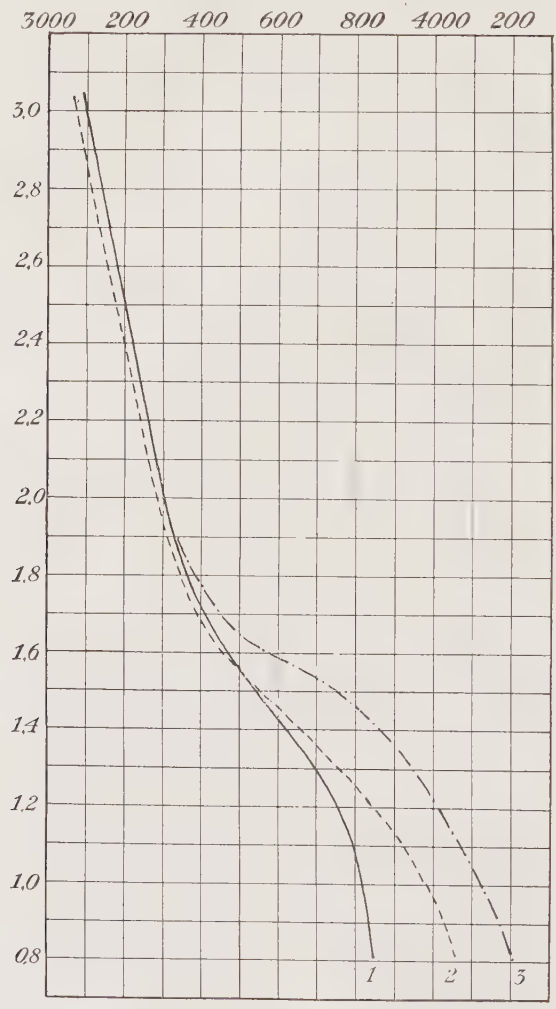
n und $n/10$-Äthylnitrat in Methylalkohol
n und $n/10$-Äthylnitrat in Äthylalkohol
n und $n/10$-Äthylnitrat in Äther

waren untereinander und mit den Kurven von Methylnitrat identisch. Auch für Lösungen von Äthylnitrat gilt das Beersche Gesetz (Figur 27).

Um festzustellen, ob bei Äthylnitrat die Lösungsmittel überhaupt einen Einfluß auf die Absorptionsgrenzen besitzen, untersuchte ich auch die Absorption von reinem Äthylnitrat.

Die Messungen erstreckten sich auf Schichtdicken von 5 mm bis zu 0,017 mm; eine solche Schicht war für Ultraviolett fast durchlässig. Trotzdem in diesem Intervall Aufnahmen bei 40 verschiedenen Schichtdicken gemacht wurden, ließ sich keine selektive Absorption feststellen.

Figur 28 zeigt, daß die Kurven von Äthylnitrat (gelöst) und Äthylnitrat (rein) fast identisch sind. Die Ordinaten für die Kurve des



Figur 28.
1 —— Äthylnitrat rein
2 ---- Äthylnitrat in Äthylalkohol
3 —·— Äthylnitrat, Dampf 100°

reinen Äthylnitrats sind so gewählt, daß die Zahl der absorbierenden Moleküle dieselbe ist wie bei der Lösung.

Die in Figur 27 gezeichneten Schwingungskurven zeigen eine Unstetigkeit in ihrem Verlauf, etwa im Bereiche der Schwingungs-

zahlen 3300. Ein solcher Knick deutet an, daß hier eine stärkere Absorption einsetzt, d. h. daß die „Neigung“ zu einer selektiven Absorption besteht. Diese Tatsache scheint mir um so bemerkenswerter zu sein, als jene Unstetigkeit der allgemeinen Absorption bei annähernd den gleichen Wellenlängen liegt, bei welchen die anorganischen Nitrate das Maximum der selektiven Absorption haben.

Aus diesen Gründen schien es mir angezeigt zu sein, die Absorption des Äthylnitrats auch unter solchen Bedingungen zu untersuchen, bei denen die Tendenz zu selektiver Absorption vielleicht geringere Widerstände finden würde.

Die Vermutung liegt nahe, daß in dampfförmigem Zustande die Schwingungen weniger gedämpft sind. Z. B. hat Hartley bei Benzollösungen 7, bei Benzoldampf etwa 80 Absorptionsstreifen gefunden.

Die Photographie der Dampfspektren von Athylnitrat erfolgte unter den Vorsichtsmaßregeln, welche mit Rücksicht auf die Möglichkeit einer Explosion angezeigt waren.

Die Erwartung, eine selektive Absorption zu finden, wurde nicht erfüllt. Es war im Gegenteil eine bemerkenswerte Ähnlichkeit der Schwingungskurven, von reinem, gelöstem und dampfförmigem Äthylnitrat festzustellen, als Beispiel dafür, daß die Absorptionserscheinungen unter Umständen sehr unabhängig von dem Molekularzustande des absorbierenden Stoffes sein können (Figur 28).

Trotzdem wurden auch Versuche gemacht, um die Absorption von überhitztem Äthylnitratdampf zu bestimmen. Der geringe Grad der Überhitzung (20°) ließ dasselbe Ergebnis wie bei gesättigtem Dampf voraussehen. Stärkere Überhitzung war nicht angezeigt, da dann leicht eine Zersetzung des Dampfes unter heftigster Explosion erfolgt.

Auch Untersuchungen von Äthylnitratdampf unter vermindertem Druck änderten nichts mehr an den bisherigen Ergebnissen.

Ferner mögen noch Versuche erwähnt werden, bei denen die Belichtungszeiten, ferner die Intensität der Lichtquelle verändert wurden.

In keinem Falle konnte eine selektive Absorption festgestellt werden.

Amylnitrat.

Die Schwingungskurven von
n und *n*/10 Amylnitrat in Methylalkohol

n und *n*/10 Amylnitrat in Äthylalkohol

n und *n*/10 Amylnitrat in Äther, ferner von reinem Amylnitrat zeigten wieder Übereinstimmung untereinander und mit Methyl- und Äthylnitrat. Die größe Abweichung, die festgestellt werden konnte, Amylnitrat in Methylalkohol und Äther (Figur 27), ist so gering, daß sie nur wenig die Fehlergrenzen der Methode überschreitet.

Amylnitrat wurde auch deshalb untersucht, um festzustellen, ob die Größe der Alkyls von Bedeutung für die Absorption ist. Ein solcher Einfluß ist, falls er überhaupt besteht, nur sehr gering.

Allylnitrat.

Durch Umsetzung alkoholischer Lösungen von Allylbromid und Silbernitrat erhält man leicht eine alkoholische Lösung von Allylnitrat.[39]) Bei einem Versuche, durch Destillation reines Allylnitrat herzustellen, entstand eine so heftige Explosion, daß ich von weiteren Versuchen einer Reinigung Abstand nahm.

Aus diesem Grunde wäre es möglich, daß die Absorptionskurve für Allylnitrat nicht sehr genau ist, weshalb ich von einer Zeichnung der Kurve absehe. Jedenfalls konnte eine selektive Absorption nicht festgestellt werden, so daß also auch die Doppelbindung an den Absorptionsverhältnissen nichts änderte.

VI. Zusammenfassung der Resultate.

Die in dieser Arbeit dargestellten Absorptionsspektren zeigen, daß ein grundlegender Unterschied zwischen anorganischen und organischen Nitraten besteht.

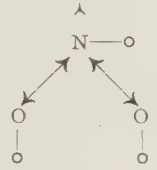
Die anorganischen Nitrate haben (auch in festem Zustande) eine selektive Absorption, welche auf einen rhytmischen Schwingungszustand in der NO_3-Gruppe zurückzuführen ist. Wie dieser Schwingungszustand chemisch zu deuten ist, kann nicht mit Sicherheit angegeben werden. Vielleicht ist ein Wertigkeitswechsel des N anzunehmen, der in folgendem Schema zum Ausdruck käme:

Dieser Schwingungszustand könnte durch die Art der Bindung des NO_3-Komplexes eine Beeinflussung erfahren, so daß bei den organischen Nitraten vorwiegend nur eine Zustandsform anzunehmen wäre. Die Atomaffinität, welche der Dissoziationstendenz entgegenwirkt,[40]) scheint, wie auch in anderen Fällen erkannt worden ist,

von Bedeutung für die Absorptionserscheinungen zu sein. So läßt sich auch annehmen, daß die Festigkeit der (NO_3)C-Bindung einen solchen Betrag erreicht hat, daß eine Dissoziation unmöglich ist.[41]) In der Tat besitzen die organischen Nitrate in Lösung keine meßbare Dissoziation.

Stark[42]) hat auf Grundlage der Elektronentheorie eine Hypothese über die Konstitution des Chromophors NO_2 entwickelt, welche eine andere, wenn auch verwandte Vorstellung über den Mechanismus der Absorption bei den Nitraten bedingt.

Nach Stark muß man annehmen, daß in der NO_2-, und somit auch in der NO_3-Gruppe außer gesättigten (⟷) noch gelockerte (—o) Valenzelektronen des O und des N vorkommen.



Man könnte sich vorstellen, daß durch Substitution des H durch Alkyle der Lockerungskoeffizient eines gelockerten Valenzelektrons des O oder N geändert und zwar verringert wird, wobei wohl noch die weitere Annahme zu machen ist, daß die Bindung N⟷O⟷H weniger stark ist, als die Bindung N⟷O⟷Alkyl.

Die Starksche Hypothese würde ferner die geringe Abhängigkeit der NO_3-Absorption vom Molekularzustand der Nitrate verständlich machen.

Die Absorption der anorganischen Nitrate ist nicht abhängig vom Dissoziationsgrad. Dieser kann weitgehend verändert werden, ohne daß die Absorptionsspektren einen Unterschied zeigen. Der (NO_3) Komplex hat dieselbe Absorption, ob er als Ion oder im undissoziierten Molekül vorliegt. In Übereinstimmung hiermit steht auch das Absorptionsspektrum des festen KNO_3,[43]) welches mit dem einer verdünnten Lösung innerhalb der Fehlergrenzen der Methode identisch ist. Von Bedeutung ist also nicht der Dissoziationsgrad, sondern die Dissoziationsfähigkeit. Dies würde der Annahme entsprechen, daß auch in undissoziierten Molekülen die Ionen präformiert sind.

Die Unterschiede bei den Absorptionsspektren der anorganischen Nitrate, welche Hartley zuerst fand, konnte ich bestätigen. Jedoch kann ich den Schlüssen, welche Hartley daraus zog, nicht beipflichten. Ich suchte den Nachweis zu führen, daß die sogenannte allgemeine Absorption der Kationen (bzw. der Metalle in den un-

dissoziierten Molekülen) in einzelnen Fällen einen merklichen Betrag erreichten und daß aus der Addition der beiden Absorptionsspektren Schwingungskurven entstehen, welche scheinbar Unterschiede in der NO_3-Absorption anzeigen. In einer Reihe von Fällen, wo die allgemeine Absorption des Metalles sehr gering ist, zum Beispiel bei den Nitraten des Li, Na, K, Sr, Ba wurde die völlige Identität der NO_3-Absorption festgestellt, trotzdem hier die Atommassen der Metalle, welche nach Hartley den Schwingungszustand in der NO_3-Gruppe beeinflussen sollen, beträchtliche Unterschiede aufweisen. Die relativen Unterschiede der Atommassen, welche doch allein in Frage kommen können, sind hier sogar größer als bei den Gruppen

$$KNO_3,\ AgNO_3,\ TlNO_3,$$

welche Hartley anführt. Hier wurde durch Differenzmethoden nachgewiesen, daß Ag und Tl merkbar allgemein absorbieren; ebenfalls wurde nachgewiesen, daß die allgemeine Absorption von Ag und Tl je nach der Bindung des Metalles im undissoziierten Molekül eine Verschiedenheit zeigt. Diese Unterschiede verschwinden mit zunehmender Verdünnung.

Aus dem normalen Verhalten der meisten anorganischen Nitrate, besonders ihrer geringen Neigung zur Komplexbildung, könnte man schließen, daß die NO_3-Gruppe einen gesättigten Komplex darstellt.[44]) Allerdings ist NO_3 nicht koordinativ gesättigt und die Existenz von Nitratosalzen, z. B. Kaliumbariumnitrat

$$\begin{bmatrix} NO_3 \\ NO_3 \end{bmatrix} Ba \begin{matrix} -O_3N \\ -O_3N \end{matrix} K$$

oder von Säureradikalen

$$[H(NO_3)_x]$$

beweist, daß die NO_3-Gruppe noch Nebenvalenzen besitzt, welche von Werner an einem Sauerstoff angenommen werden.[45]) In wässerigen Lösungen scheint die NO_3-Gruppe einen Komplex zu bilden, der außerordentlich beständig ist.

Die Existenz von Restaffinitäten der NO_3-Gruppe kommt wohl auch darin zum Ausdruck, daß die Lösungen von wasserfreien Nitraten in Alkoholen nicht dieselbe Absorption zeigen, wie die wässerigen Nitratlösungen, z. B. bei $LiNO_3$, NH_4NO_3, $Ca(NO_3)_2$. Allerdings liegen da die Verhältnisse besonders kompliziert, weil in diesen Lösungen beträchtliche Komplexbildung anzunehmen ist. Es möge auch erwähnt werden, daß nach Werner Tl und Ag besondere Neigung zur Bildung von Nitratosalzen haben. Vielleicht sind die Ab-

weichungen bei konzentrierten Lösungen dieser Salze zum Teil auch in diesem Sinne zu deuten.

Bei der Untersuchung der Absorptionsspektren der organischen Nitrate hoffte ich durch geeignete Wahl der Versuchsbedingungen möglicherweise auch eine selektive Absorption zu entwickeln, um einen Übergang zu den anorganischen Nitraten zu finden. Diese Bestrebungen waren in allen Fällen erfolglos. Die allgemeine Absorption der organischen Nitrate blieb, abgesehen von kleinen Verschiebungen, unverändert; die Untersuchungen der reinen Nitrate, ihrer Lösungen in verschiedenen Lösungsmitteln, ihrer Dämpfe, auch in überhitztem Zustande, selbst unter vermindertem Druck, ergaben stets nur eine allgemeine Absorption.

Ich glaube, in vorliegender Arbeit die außerordentliche Beständigkeit der selektiven Absorption der anorganischen Nitrate sowie der allgemeinen Absorption der Salpetersäureester, auch bei sehr veränderten Bedingungen, festgestellt zu haben. Die Abweichungen wurden teilweise auf eine Absorption des Metalles zurückgeführt, in anderen Fällen konnten chemische Einflüsse als Ursache der Verschiedenheiten wahrscheinlich gemacht werden. Es dürfte daher der allgemeine Schluß berechtigt sein, daß die Veränderungen der Absorptionsspektren in Lösungen in erster Linie auf chemische Ursachen zurückzuführen sind, während die rein physikalischen Einflüsse, soweit sie überhaupt zur Geltung kommen, eine wesentlich geringere Größenordnung haben.

Anmerkungen.

1) Zeitschr. f. phys. Chemie **3.** 601. 1889; **9.** 579—602. 1892.

2) Eine Zusammenstellung der gegnerischen Ansichten gibt Kayser, Handbuch, Bd. II, S. 118—128.

3) Vgl. Rudorf, Die Lichtabsorption in Lösungen vom Standpunkt der Dissoziationstheorie. 1904. Ferner Rudorf, Die Lichtabsorption in Elektrolyten; Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik. Bd. III. 1906. 422—482; Bd. IV. 1907. 380—411.

4) Berl. Berichte **41.** 1216, **41.** 4328; Zeitschr. f. phys. Chemie **63.** 1908.

5) Auf die Bedeutung der Wernerschen Theorie für die Erklärung von Farbenänderungen wies auch Donnan hin. — Zeitschr. f. phys. Chemie **53.** 317 bis 320.

6) Zeitschr. f. phys. Chemie **55.** 489.

7) Vgl. Rudorfs Kritik in seinen Anmerkung 3 angeführten Schriften.

8) Ähnliche Ansichten vertritt Kauffmann: Die Auxochrome. Ahrens Sammlung 1907.

9) So fand ich große optische Konstanz bei einem zweifellos ungesättigten selektiv absorbierenden Stoffe, dem Aceton; ich untersuchte reines Aceton, ferner Lösungen von Aceton in verschiedenen Lösungsmitteln bei -78^0 bis $+70^0$, endlich Acetondampf bei 60^0 und 180^0. Die Resultate dieser Messungen werden in Kürze veröffentlicht.

10) Trans. Royal Dubl. Soc. **VII.** [II] 253 ff.

11) Melde, Pogg. Annalen **126.** 264—286.

12) Kayser hält den Meldeeffekt nicht für völlig widerlegt, wenn er auch zugibt, daß viele Fälle durch Schuster geklärt sind, er meint aber, daß man vielleicht die Mischung als Lösung des einen Stoffes in einem anderen Mittel betrachten könne, und so eine Wirkung nach der Kundtschen Regel hätte.

Diese Möglichkeit ist nicht ganz von der Hand zu weisen, wenigstens bei sehr konzentrierten Lösungen; bei verdünnten Lösungen halte ich sie aber für ganz ausgeschlossen.

13) Schuster, Rep. Brit. Ass. 1882. 120—143.

14) So ist es wohl sicher, daß Carmin und Kupfersulfat oder Fuchsin und Pikrinsäure miteinander reagieren.

15) Byk, Zeitschr. f. phys. Chemie **61.** 1.

16) G. G. Stokes, Phil. Trans. **152.** II. 599—619. 1862.

17) F. L. Soret, Arch sc. phys. et nat. (2) **61.** 322—359. 1878; **63.** 89—112. 1878; Comptes rendus **86.** 708—711. 1878.

18) W. N. Hartley, Phil. Trans. **II.** 1885.

19) W. N. Hartley, Trans. chem. Soc. **81.** 556—574. 1902; **83.** 221 bis 246. 1903.

20) W. N. Hartley, Trans. chem. Soc. **83.** 658—666. 1903.

21) Vgl. die Kritik Donnans, Zeitschr. f. phys. Chemie **53.** 317—320. 1905.

22) Cambr. Phil. Trans. **18.** 298—315. 1899.

23) Journ. of the Chem. Soc. **95.** 1096—1105. 1909.

24) Leitfähigkeiten bei ∞ Verdünnung.

25) Trans. chem. Soc. **85.** 1029—1041. 1904.

26) Diese Zeitschr. **3.** 154. 1905.

27) Phil. Trans. of the Royal Society, Ser. A, **208.** 476 ff.

28) Über die Konstruktion der Schwingungskurven siehe auch Baly u. Desch, Zeitschr. f. phys. Chemie **55.** 487.

29) In Figur 9 sind diese Linien mit *a*, *b* bezeichnet.

30) Glasbläser R. Goetze, Leipzig, Härtelstraße 4.

31) Divers, Zeitschr. f. phys. Chemie **26.** 107. 1898.

32) Baly, Burke und Marsden, Journ. Chem. Soc. **95.** 1096. 1909.

33) Baly fand einen Einfluß der CO_2 der Luft und nimmt eine lockere Bindung zwischen den NO_3-Ionen und CO_2 an. Journ. Chem. Soc. **95.** 1006. 1909.

34) Diss. Halle, 1892.

35) Diss. Halle 1894.

36) Eine Zusammenstellung gibt Rudorf in seinen, Seite 55, Anm. 3 angeführten Referaten. Messungen im Ultraviolett: Byk, Berl. Ber. **39.** 1243—1249. 1906.

37) Müller, Ann. d. Phys. **12.** 767—786. 1903.

38) Herr Dr. Fischer hatte die Freundlichkeit, mir die Mangansalze, deren Reinigung große Schwierigkeiten bietet, zur Verfügung zu stellen.

39) Henry, Berl. Ber. **5.** 452.

40) H. Ley und K. Schaefer, Zeitschr. f. phys. Chemie **42.** 690.

41) Hiermit mag auch die Tatsache erklärt werden, daß Alkylionen nicht bekannt sind.

42) Physik. Zeitschrift **9.** 85 u. 481.

43) Auch wenn man eine Ionisation bei festen Salzen annimmt, so wird man zugeben müssen, daß der Dissoziationsgrad in einem festen Salze, einer konzentrierten und einer verdünnten Lösung wesentlich verschieden ist. Trotzdem sind die Absorptionsspektren gleich.

44) Die Angabe Balys, daß die NO_3-Gruppe „natürlich“ sehr ungesättigt ist, wird von ihm nicht bewiesen.

45) A. Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie. 2. Aufl. 1909. S. 121—122.